E 1446

REVISTA DE CHIMIE

44 1937

R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 1 p. 1 - 64, Bucureşti, ianuarie 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 1, ianuarie 1960

CUPRINS

	Pag.
I. Velea, Noi paşi pe drumul dezvoltării industriei chimice în patria noastră	1—2
* * *, Dezvoltarea industriei de fibre sintetice în R.P.R.	3—4
A. Glatz, P. Dinulescu şi A. Mihai, Un nou procedeu pentru prepararea dimetil-tereftalatului	5—8
E. Şandor, Despre uzina de fibre sintetice polinitril-acrilice „Rolan"	8-16
Alexandru Lupu, Fibre sintetice pe bază de alcool polivinilic	16—20
C. Călin şi S. Rosenberg, Industria de coloranţi din R. P. R. şi problema vopsirii fibrelor sintetice	20—24
S. Rădulescu, Valoarea şi domeniile de utilizare a fibrelor sintetice	25—33
R. Istrăţoiu, Polipropilena pentru fibre	34-39
LABORATOR	
E. Schröder, Cromatografia ca auxiliar modern în analiza maselor plastice	39-44
E. Popper, I. Popa, V. Iunie şi L. Roman, O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea argintului	44-46
NOTE	47—48
DIN ACTIVITATEA ASIT	48
SCURTE REFERATE	49-51
CRONICĂ	51
DOCUMENTARE	52-55
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE	56—58
INDICI TEHNICO ECONOMICI	59—60

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
И. Веля, Достижения в области развития румынской химической промышленности	1—2
* * *, Достижения и перепективы развития промышленноети синтетических волокон РНР	3—4
А. Глац, П. Динулеску и А. Михай, Новый способ производства диметил-терефталата	5—8
Е. Шандор, Завод полинитриловых синтетических волокон „Ролан“	8—16
Ал. Лупу, Синтетические волокна на основе поливинилового спирта	16—20
К. Кэлин и С. Розенберг, Производство красителей в РНР и вопрос крашения синтетических волокон	20—24
С. Рэдулеску, Значение и области применения синтетических волокон	25—33
Р. Истрэцою, Полипропилен для волокон	34—39
ЛАБОРАТОРИЯ	
Е. Шредер, Хроматография — современный способ анализа пластмасс	39—44
Е. Поппер, Л. Попа, В. Юние и Л. Роман, Новый скоростной гравиметрический метод определения серебра	44—46
ЗАМЕТКИ	47—48
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ.	48
КРАТКИЕ РЕФЕРАТЫ	49—51
ХРОНИКА	51
ДОКУМЕНТАЦИЯ	52—55
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	56—58
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ	59—60

Е. Шандор: **Завод синтетических волокон „Ролан“.**

Завод синтетических волокон на основе полиакрилнитрила „Ролан“ является второй единицей, производящей в Румынии синтетические волокна, после вошедшего в строй завода полиамидных волокон релон. Работы по строительству завода начались еще в 1959 году. Они будут закончены в относительно краткой срок, примерно в 2,5 года. В результате будет создан современный завод с производственной мощностью 5.000 тонн в год.

Д К 678.745
Rev. Chim. 11, 1, p. 5

А. Лупу: **Синтетические волокна на основе поливинилового спирта.**

В сравнении с остальными видами синтетических волокон, волокна из поливинилового спирта менее известны, так как они производились до сих пор лишь в одной стране — Японии.

Для Румынии, импортирующей значительное количество хлопка и располагающей обширной базой дешевого сырья для производства этих синтетических волокон, индустриализация волокон из поливинилового спирта представляется экономичной.

Д К 678.744
Rev. Chim. 11, 1, p. 8

Г. Кэлин и С. Розенберг: **Производство красителей в РНР и вопрос крашения синтетических волокон.**

Приводятся общие соображения относительно крашения синтетических волокон. Показано влияние структуры красителя на его поведение при крашении, а также на прочность окраски. Указываются производимые в Румынии красители и дается ряд сравнительных данных о поведении некоторых красителей на различных видах волокон.

Д К 677.474 : 667.22/28
Rev. Chim. 11, 1, p. 16

А. Глац, П. Динулеску и А. Михай: **Новый способ получения диметил-терефталата.**

Проводится сравнительное изучение указанных в литературе методов приготовления диметил-терефталата — основного сырья для волокон Терон.

Описывается новый способ получения диметил-терефталата из *п*-ксилола. Способ состоит в окислении воздухом в жидкой фазе, в присутствии нафтената кобальта, смеси состоящей из *п*-ксилол-толулового эфира и этерификации, получаемой смеси при нормальном давлении.

Д К 547.584
Rev. Chim. 11, 1, p. 20

С. Радулеску: **Значение и области применения синтетических волокон.**

Рассматриваются новые аспекты, связанные с применением синтетических волокон в области текстильных изделий. На основе сведений, существующих в настоящее время в данной области, анализируются основные параметры „значимости использования“ текстильных изделий. Главным образом рассматриваются полиамидные, полиэфирные и полинитрилакриловые волокна, а также поливинилалкогольные и полипропиленовые волокна.

Д К 677.474.004
Rev. Chim. 11, 1, p. 25

Р. Истрацою: **Полипропилен для волокон.**

Полипропиленовые волокна, получаемые стереоспецифической полимеризацией, отличаются весьма важными свойствами, иногда превосходящими все природные и синтетические волокна (сравнительные данные).

Учитывая доступность основного мономера, производство которого не связано со сложными химическими процессами, (как в случае полиамидных и полиэфирных волокон), полипропиленовые волокна отличаются также значительно меньшей себестоимостью.

Приводятся данные в связи с изотактичным пропиленом.

Д К 678.742
Rev. Chim. 11, 1, p. 34

Е. Шредер: **Хроматография — современный способ анализа пластмасс.**

Результаты проведенных в ГДР опытов показали, что в случае анализа смешанных полимеризатов и поликонденсатов, ионообменная хроматография обладает преимуществом несложности по сравнению с классическими способами. Указываются наиболее важные виды применения, частично внедренные в промышленную практику.

Д К 678 : 545.844
Rev. Chim. 11, 1, p. 39

Е. Поппер, Л. Попа, В. Юние и Л. Роман: **Новый скоростной гравиметрический метод определения серебра.**

В статье предлагаются два варианта определения серебра. В связи с характеристикой обоих вариантов при случайном определении серебра, в качестве осаждающего реагента предлагается применение спиртового раствора меркаптана, а при серийных определениях — водного раствора меркаптида натрия.

Д К 546.57 : 545.1 : 547.269.1 : 547.794.3
Rev. Chim. 11, 1, p. 44

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Velea, Entwicklungsperspektiven für die chemische Industrie in unserem Lande	1 - 2
* * * Die Entwicklungsperspektiven der Synthesefasernindustrie der R.V.R.	3 - 4
A. Glatz, P. Dinulescu und A. Mihai, Ein neues Verfahren für die Herstellung von Dimenthylterephtalat	5 - 8
E. Şandor, Das Werk für synthetische Polynitrilacrylfasern „Rolan"	8 - 16
Alex. Lupu, Synthetische Fasern auf Polyvinylalkoholbasis	16 - 20
C. Călin und S. Rosenberg, Die Farbstoffindustrie der R.V.R. und das Problem des Färbens von synthetischen Fasern	20 - 24
S. Rădulescu, Der Wert und die Anwendungsgebiete der synthetischen Fasern	25 - 33
R. Istrăţoiu, Polypropylän für synthetische Fasern	34 - 39
LABORATORIUM	
E. Schröder, Die Chromatographie als modernes Hilfsmittel in der Plastanalytik	39 - 44
E. Popper, L. Popa, V. Iunie und L. Roman, Eine neue gravimetrische Schnell bestimmungsmethode für Silber	44 - 45
NOTIZEN	47 - 48
AUS DER ASIT-TÄTIGKEIT	48
KURZREFERATE	49 - 51
CHRONIK	51
DOKUMENTIERUNG	52 - 55
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	56 - 58
TECHNISCH OEKONOMISCHE KENNZIFFERN	59 - 60

A. Glatz, P. Dinulescu und A. Mihai: **Ein neues Verfahren zur Herstellung von Dimethylterephtalat.**

Es wird ein Vergleichsstudium der in der Literatur angeführten Methoden zur Herstellung von Dimethylterephtalat, der Grundstoff für die Faser Teron, sowie ein neues Verfahren für die Herstellung von Dimethylterephtalat aus p-Xylen, beschrieben.

Der Verfahren umfasst die Oxydation in flüssiger Phase eines Gemisches von p-Xylen-Toluidenester mit Luft in der Gegenwart von Kobaltnaphtenat und anschliessend die Veresterung des erhaltenen Gemisches unter Normaldruck.

D.K. 547.584

Rev. Chim. 11, 1, p. 5

E. Şandor: **Das Werk für synthetische Polynitriyl acrylfasern „Rolan".**

Das Werk fü die Herstellung von Fasern auf Polynitrylacrylbasis ist die zweite Produktionseinheit für synthetische Fasern in der R.V.R., nach der Inbetriebnahme der Anlage für Polyamidfasern Relon. Der Bau wird 2½ Jahre dauern und zu einem modernem Werk mit einer Produktionskapazität von 5 000 Jato führen.

D.K. 678.745

Rev. Chim. 11, 1, p. 8

Alex. Lupu, **Synthetische Fasern auf Polyvinylalkoholbasis.**

Im Vergleich zu anderen Typen von synthetischen Fasern, sind die Polyvinylalkoholfasern weniger bekannt, da sie bisher nur in Japan erzeugt wurden.

Für die R.V.R., die grosse Mengen Baumwolle einführt und andererseits über eine bedeutende, billige und gesicherte Rohstoffbasis für die Erzeugung dieser Fasern verfügt, ist deren grosstechnische Produktion wirtschaftlich gerechtfertigt.

D.K. 678.744

Rev. Chim. 11, 1, p. 16

C. Călin und S. Rosenberg: **Die Farbstoffindustrie der R.V.R. und das Problem des Färbens von synthetischen Fasern.**

Der Artikel enthält allgemeine Betrachtungen über das Färben von synthetischen Fasern, den Einfluss der Struktur des Farbstoffes auf sein Verhalten während des Färbens und die Farbfestigkeit.

Es werden dann einige Angaben über die in der R.V.R. für diesen Zweck erzeugten Farbstoffe, sowie Vergleichswerte über das Verhalten einiger Farbstoffe auf verschiedenen Fasern gegeben.

D.K.677.474 : 667.22/28

Rev. Chim. 1, 11, p. 20

S. Rădulescu: **Der Wert und die Anwendungsgebiete der synthetischen Fasern.**

Der Artikel befasst sich mit den neuen Aspekten der Anwendung von synthetischen Fasern in der Textilindustrie, als auch mit der Analyse der wichtigsten Parameter, die zur Bestimmung des „Gebrauchswertes" der Textilerzeugnisse beitragen.

Von diesem Standpunkt aus wurden insbesondere die Polyamid-, Polynitrylacryl- und Polypropylänfasern untersucht.

D.K. 677.474.004

Rev. Chim. 11, 1, p. 25

R. Istrăţoiu: **Polypropylän für synthetische Fasern.**

Die Polypropylänfasern die durch stereospezifische Polymerisation erzeugt werden, besitzen bemerkungswerte Eigenschaften, die in manchen Fällen allen natürlichen und synthetischen Fasern überlegen sind (Vergleichsangaben werden angeführt).

Da die Grundmonomere leicht zugänglich sind und keine komplizierte chemische Herstellungsverfahren benötigen (wie im Falle der Polyamid- und Polyesterfasern) haben die Polypropylänfasern auch den Vorteil viel billiger zu sein.

Es werden Angaben über das isotaktische Propyiän angeführt.

D.K. 678.742

Rev. Chim. 11, 1, p. 34

E. Schröder: **Die Chromatographie, ein modernes Hilfsmittel in der Plastanalytik.**

Die in der D.D.R. erhaltenen Versuchsergebnisse zeigten dass im Falle der Bestimmung von Mischpolymerisaten und Polykondensaten die Ionenaustauschchromatographie den Vorteil hat, viel einfacher als die klassischen Verfahren zu sein.

Es werden die wichtigsten Anwendungen, die schon teilweise in die industrielle Praxis aufgenommen wurden, zitiert.

D.K. 678 : 545.844

Rev. Chim. 11, 1, p. 39

E. Popper, L. Popa, V. Iunie und L. Roman: **Eine neue gravimetrische Schnellbestimmungsmethode für Silber.**

Es werden zwei Varianten für die Silberbestimmung beschrieben, u.z. für den Fall sporadischer Bestimmungen wird als Fällungsmittel eine alkohilische Mercaptanlösung, während für Serienbestimmungen eine wässerige Natriummercaptid Lösung vorgeschlagen.

D.K.546.57 : 545.1 : 547.269.1 : 547.794.3

Rev. Chim. 11, 1 p. 44

SOMMAIRE

	Pag.
I. Velea, Perspectives pour le développement de l'industrie chimique de notre patrie	1 ~ 2
* * * Le développement de l'industrie des fibres synthétiques dans la République Populaire Roumaine	3 ~ 4
A. Glatz P. Dinulescu et A. Mihai, Un nouveau procédé d'obtention du diméthyletérephtalate	5 ~ 8
E. Şandor, L'usine de fibres synthétiques polyacrylonitryliques „Rolan"	8 ~ 16
Alex. Lupu, Fibres synthétiques à base d'alcool polyvinylique	16 ~ 20
C. Călin et S. Rosenberg, L'industrie des matières colorantes de la R.P.R. et le problème de la teinture des fibres synthétiques	20 ~ 24
S. Rădulescu, La valeur et les domaines d'utilisation des fibres synthétiques	25 ~ 33
R. Istrăţoiu, La polypropylène pour la production des fibres synthétiques	34 ~ 39
LABORATOIRE	
E. Schröder, La chromatographie — auxiliaire moderne dans l'analyse des matières plastiques	39 ~ 44
E. Popper, L. Popa, V. Iunie et L. Roman Une nouvelle méthode gravimétrique rapide pour le dosage de l'argent	44 ~ 46
NOTES	47 ~ 48
DE L'ACTIVITÉ DE L'ASIT	48
COMPTE-RENDUS	49 ~ 51
CHRONIQUE	51
DOCUMENTATION	52 ~ 55
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES	56 ~ 58
INDEXES TEHNICO-ÉCONOMIQUES	59 ~ 60

A. Glatz, P. Dinulescu et A. Mihai: **Nouveau procédé d'obtention du diméthyletéréphtalate.**

On présente une étude comparative des méthodes indiquées dans la litérature pour l'obtention du diméthyletéréphtalate matière première principale pour la fabrication des fibres „Téron".

On décrit un nouveu procédé pour l'obtention du diméthyletéré-phtalate à partir du p-xilène. Le procede consiste en l'oxydation par l'air en phase liquide, en présence de naphthénate de cobalt d'un mélange de p-xilène-ester toluique et l'estérification à pression normale du mélange résulté.

C. D. 547.584.

Rev. Chim. 11, 1 p. 3

E. Şandor: **L'usine de fibres synthétiques polyacrylonitryliques „Rolan".**

L'usine de fibres à base de nitrile polyacrylique „rolan" constitue la seconde unité destinée à la production des fibres synthétiques en R.P.R., la première étant l'usine de fibres polyamidiques „relon", qui fonctionne déjà. En 1959 on a commencé les travaux de construction des bâtiments de l'usine ; ces travaux se poursuivront pendant deux ans et demi et conduiront à la réalisation d'une usine moderne, ayant une capacité de production anuelle de 5 000 t.

C. D. 678.745

Rev. Chim. 11, 1, p. 8

Alex. Lupu: **Fibres synthétiques à base d'alcool polyvinylique.**

En comparaison avec les autres types de fibres synthétiques, les fibres à partir de l'alcool polyvinylique sont moins bien connues, étant fabriquées jusqu' à présent seulement dans un seul pays, et notamment au Japon.

Pour la République Populaire Roumaine qui importe de grandes quantités de coton et qui possède une base importante de matières premières à bon marché qui peut assurer la production de ces fibres synthétiques, l'industrialisation des fibres à base d'alcool polyvinylique est indiquée du point de vue économique.

C. D. 678.744

Rev. Chim. 11, 1, p. 16

C. Călin et S. Rosenberg: **L'industrie des matières colorantes en R.P.R. et le problème de la teinture des fibres synthétiques.**

L'article contient des considérations générales concernant la teinture des fibres synthétiques, l'influence de la structure du colorant sur son comportement pendant l'opération de teinture, ainsi qu'au point de vue de la résistance de la teinture.

L'article se réfère ensuite aux colorants fabriqués en R.P.R. à ces fins et l'on indique quelques données comparatives ayant trait au comportement de certains colorants vis-à-vis de diverses fibres.

C. D. 677.474 : 667.22/28.

Rev. Chim. 1, 11, p. 20

S. Rădulescu: **La valeur et les domaines d'utilisation des fibres synthétiques.**

L'article présente les nouveaux aspects dûs à l'introduction des fibres synthétiques dans le domaine des produits textiles.

De même on présente une analyse des principaux paramètres qui contribuent à la constitution de la „valeur d'utilisation" des produits textiles.

On étudie principalement les fibres à base de polyamides ,de polyesteres et de polynitrile acrylique ainsi que les fibres à base d'alcool polyvinylique et de polypropylène.

C. D. 677.474.004

Rev. Chim. 11, 1, p. 25

R. Istrăţoiu: **La polypropylène pour la production des fibres synthétiques.**

Les fibres à partir de la polypropylène, obtenues par polymérisation stéréospécifique, présentent des propriétés remarquables, supérieures parfois aux propriétés de toutes les fibres naturelles et synthétiques (données comparatives).

Le monomère étant facilement accessible et ne demandant point pour son obtention des opérations chimiques compliquées (ce qui est le cas pour les fibres à base de polyamides et de polyesters), les fibres à partir de la polypropylène présentent aussi l'avantage d'un prix beaucoup plus rédult.

On présente des données concernant la propylène isotactique.

C. D. 678.742

Rev. Chim. 11, 1, p. 34

E. Schröder: **La chromatographie — un auxiliaire moderne dans l'analyse des matières plastiques.**

Les résultats des expériences effectuées dans la République Démocratique Allemande ont démontré que dans le cas de l'analyse des polimérisés et des polycondensés mixtes, la chromatographie par échange d'ions présente l'avantage d'être beaucoup plus simple que les procédés classiques. On cite les plus importantes applications qui ont été partiellement introduites dans la pratique industrielle.

C. D. 678 : 545.844

Rev. Chim. 11, 1, p. 39

E. Popper L. Popa, V. Iunie et L. Roman: **Une nouvelle méthode gravimétrique rapide pour le dosage de l'argent.**

Dans cet ouvrage on própose deux variantes pour le dosage de l'argent. Au cas où l'on fait le dosage de l'argent sporadiquement on propose l'utilisation de la solution alcoolique de mercaptane, comme réactif de précipitation, et lors des dosages en serie, on propose l'utilisation de la solution aqueuse de mercaptide de soude.

C. D. 546.57 : 545.1 : 547.269.1 : 547.794.3

Rev. Chim. 11, 1, p. 44

CONTENTS

	Pag.
I. Velea, Development perspectives of the chemical industry in our country	1 ~ 2
* * * The development of the synthetic fibres industry in the R.P.R.	3 ~ 4
A. Glatz, P. Dinulescu and A. Mihai, A new obtention process for dimethylterephtalate	5 ~ 8
E. Şandor The polynitrylacrylic synthetic fibres work „Rolan"	8 ~ 16
Alex. Lupu, Synthetic fibres on polyvinyl alcohol basis	16 ~ 20
C. Călin and S. Rosenberg, The dyestuff industry of the R.P.R. and the problem of synthetic fibres dyeing	20 ~ 24
S. Rădulescu, The value and utilisation fields of the synthetic fibres	25 ~ 33
R. Istrăţoiu, Polypropylene for synthetic fibres	34 ~ 39
LABORATORY	
E. Schröder, The chromatography — a modern auxiliary in the plastics analysis	39 ~ 44
E. Popper, L. Popa, V. Iunie, and L. Roman, A new gravimetric method for the rapid determination of silver	44 ~ 46
NOTICES	47 ~ 48
ON THE ASIT ACTIVITY	48
BRIEF REPORTS	49 ~ 51
CHRONICAL	51
DOCUMENTATION	52 ~ 55
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD	56 ~ 58
TECHNICAL AND ECONOMICAL INDEXES	59 ~ 60

A. Glatz, P. Dinulescu and A. Mihai: **A new obtention process for dimethylterephtalate.**

The authors give a comparative study on the literature cited methods for the obtention of dimethylterephtalate, the raw material for the Teron fibre.

They describe a new process of obtention of the dimethylterephtalate from p-xilene. The process consists in the oxydation of a mixture of p-xylene-toluic ester with air in liquid phase in the presence of cobalt naphtenate and esterification of the resulting mixture at normal pressure.

D. C. 547.584

Rev. Chim. 11, 1, p. 5

E. Şandor: **The polynitrylacrylic sinthetic fibres work „Rolan".**

The work for synthetic fibres rolan on the basis of polynitrylacryl is the second one in the R.P.R. to produce synthetic fibres, after the plant for polyamidic fibres relon, which started its work. The construction will be performed in a relatively short period of 2 ½ years, realizing a modern work with a production capacity of 5 000 t/year.

D. C. 678.745

Rev. Chim. 11, 1, p. 8

Alex. Lupu: **Synthetic fibres on polyvinyl alcohol basis.**

The fibres on polyvinyl alcohol basis are less known then the other types of synthetic fibres, since they were produced till now only in Japan.

For the R.P.R., which imports notable quantities of cotton and disposes on a large basis of sure and cheep raw materials for the production of polyvinyl alcohol synthetic fibres, their industrial output will be economically favorable.

D. C. 678.744

Rev. Chim. 11, 1, p, 16

C. Călin and S. Rosenberg: **The dyestuff industry of the R.P.R. and the problem of synthetic fibres dyeing.**

The article presents some general considerations about the dyeing of synthetic fibres, the influence of the structure of the dyestuff on its dyeing properties and resistance.

The authors referred then on the dyestuffs produced in the R.P.R. for this purpose, giving some comparative figures on the behaviour of some dyestuffs for different fibres.

D. C. 677.474 : 667.22/28

Rev. Chim. 1, 11, p. 20

S. Rădulescu: **The value and utilisation fields of the synthetic fibres.**

The article stated the new aspects of the utilisation of synthetic fibres in the textile industry, giving an analysis of the main parameters, which contributed to the „utilisation value" of the textile goods.

The author studied from this point of vue the polyamidic, polyesteric, polynitrylacrylic, polyvinylalcoholic and polypropylenic fibres.

D. C. 677.474.004

Rev. Chim. 11, 1, p. 25

R. Istrăţoiu: **Polypropylene for synthetic fibres.**

The polypropylenic fibres, obtained by stereospecific polymerisation, have remarkable properties, being sometimes of higher quality then all the natural and synthetic fibres (comparative figures are given). The monomer is quite accesible and does not pretend complex chemical operations in view of its obtention (as it is the case of the polyamidic and polyesteric fibres); the polypropylene fibres present also the advantage of a much more lower cost.

Data are given on the isotactic propylene.

D. C. 678.742

Rev. Chim. 11, 1, p. 34

E. Schröder: **The chromatography — a modern auxiliary in the plastics analysis.**

The experimental results, obtained in the G.D.R., showed that the ion exchange chromatography, applied in the analysis of mixed polymerisates and polycondensates, has the advantage of being much more simple then the classical methods. Some important applications, partially introduced in the industrial practice, are cited.

D. C. 678 : 545.844

Rev. Chim. 11, 1, p. 39

E. Popper, L. Popa, V. Iunie and L. Roman: **A new gravimetric method for the rapid determination of silver.**

The authors proposed two modifications for the determination of silver. When the determination is carried out sporadically, they proposed the use of an alcoholic solution of mercaptane as precipiting agent while for series determinations, an aqueous solution of sodium mercaptide is proposed.

D. C. 546.57 : 545.1 : 547.269.1 : 547.794.3

Rev. Chim. 11, 1 p. 44

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 1 Ianuarie 1960

MŰSZAKI

NOI PAŞI PE DRUMUL DEZVOLTĂRII INDUSTRIEI CHIMICE ÎN PATRIA NOASTRĂ

Ing. I. Velea
Adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei

A trecut încă un an de realizări rodnice în dezvoltarea economiei socialiste din ţara noastră. Anul 1959 a însemnat şi pentru industria chimică un pas hotărît înainte pe drumul afirmării sale ca un sector de bază al economiei noastre naţionale.

Măsurile luate de plenarele C.C. al P.M.R. din noiembrie 1958 şi iulie 1959 au dat un mare avînt iniţiativei creatoare a lucrătorilor din sectorul industriei chimice pentru utilizarea mai bună a capacităţilor de producţie, pentru scurtarea termenelor de dare în funcţiune a noilor obiective industriale, pentru realizarea de însemnate economii.

Anul 1959 a adus îmbogăţirea industriei noastre chimice cu noi obiective date în funcţiune. Astfel, în departamentul chimiei anorganice, uzina de acid sulfuric şi superfosfaţi de la Năvodari a intrat în producţie, atingînd din primul an capacitatea proiectată. La uzinele chimice din Turda a intrat în funcţiune prima uzină de clorură de polivinil pe suspensie ; de asemenea, instalaţii moderne pentru producerea hexaclorciclohexanului şi tetraclorurii de carbon, etc.

În cadrul departamentului chimiei organice au intrat în funcţiune : fabrica de relon de la Săvineşti, prima unitate de fibre sintetice din planul de dezvoltare a industriei chimice, secţia de detergenţi de la uzina petrochimică nr. 2, fabrica de cartoane duplex-triplex din stuf de la complexul din Brăila, secţiile de aureociclină, streptomicină şi vitamina B_{12} de la fabrica de antibiotice din Iaşi, secţii noi de intermediari pentru coloranţi la fabrica „Colorom"-Codlea şi „C. Istrate"-Bucureşti. De asemenea, au fost sporite capacităţile de producţie la o serie de unităţi chimice.

Industria şi agricultura au primit din partea industriei noastre chimice cantităţi sporite de produse, iar populaţia noi medicamente, vopsele, cerneluri, bunuri de larg consum din mase plastice, detergenţi şi altele.

Pentru petroliştii şi chimiştii noştri au fost construite în anul 1959 aproape 1 000 de apartamente, pe o suprafaţă locuibilă de peste 34 000 m^2. Grijii deosebite pe care partidul şi guvernul o acordă lucrătorilor din sectorul nostru ei au răspuns prin realizarea în anul trecut a unei economi prin reducerea preţului de cost de peste 170 milioane lei.

Plenara C.C. al P.M.R. din 3—5 decembrie 1959 pune în faţa sectorului industriei chimice noi sarcini pentru anul 1960, primul an al planului de dezvoltare a economiei noastre naţionale pe o perioadă de şase ani.

Din totalul investiţiilor industriale, care reprezintă 59% din volumul investiţiilor, 21% sînt destinate dezvoltării industriei chimice, a celulozei şi prelucrării cauciucului. Astfel, sînt create condiţiile materiale pentru punerea în producţie a obiectivelor aflate în construcţie, pentru începerea a noi construcţii industriale.

În anul 1960 vor intra în funcţiune în sectorul chimiei anorganice : uzina de sodă nr. 2, cu o capacitate de 90 000 t/an sodă calcinată — urmînd ca în anii viitori să ajungă la o capacitate de producţie de 150 000 t/an, fabrica de sodă caustică cu o capacitate de 30 000 t/an şi două instalaţii de producere a insecticidelor de la combinatul chimic de la Borzeşti. În sectorul chimiei organice vor începe să producă : fabrica de celuloză din stuf de la Brăila, cu o capacitate de 50 000 t/an, fabrica de semiceluloză din paie de la Palas-Constanţa, va începe producţia marelui combinat de la Borzeşti, noi secţii de medicamente, instalaţiile de fabricare a maselor plastice, negru de fum etc.

Creşterea producţiei în sectorul industriei chimice cu 22%, preconizată de plenară, va fi realizată în anul 1960 atît prin intrarea în producţie a acestor importante obiective, prin sporirea capacităţilor existente de producţie la ramurile principale ale acestei industrii, cît şi prin creşterea productivităţii muncii.

Deosebită atenţie se va acorda în anul 1960 sporirii capacităţilor de producţie la fabricarea amoniacului, azotaţilor de amoniu, metanolului, anvelopelor, coloranţilor. De asemenea, fabricile de celuloză şi hîrtie de la Bacău, Piatra Neamţ, Zărneşti îşi vor spori simţitor capacităţile de producţie.

Industria noastră chimică va fabrica în cursul anului 1960 o serie de noi produse. În sectorul fibrelor sintetice, de pildă, se va face un însemnat progres prin producerea fibrelor poliacrilice şi poliesterice, înlocuitoare de lînă. Agricultura va primi din partea industriei chimice noi sortimente de antidăunători, ca : Merfazin şi Carbadin. În sectorul maselor plastice se va fabrica polietilenă, acetat de vinil şi o serie de plastifianţi superiori. Celuloza din stuf, mucavaua din paie şi hîrtia cromo vor fi cîteva din noutăţile sectorului de celuloză şi hîrtie. Pentru sectorul de foraj al industriei petrolifere se va fabrica o nouă substanţă menită să micşoreze viscozitatea noroaielor de foraj : răşina sintetică crezolitina.

Dintre medicamentele noi ce vor fi puse la dispoziţia populaţiei în anul 1960, se numără : Nicosilul — folosit în tratamentul local al afecţiunilor reumatice ; Rinosanul — pentru tratamentul guturaiului ; Butamidul — soluţie injectabilă indicată în terapeutica antireumatică ; Lipotropul — recomandat în afecţiunile hepatice. Se vor mai produce, de asemenea, stearaţi de calciu şi de plumb, acid sebacic, o serie de noi coloranţi şi noi sorturi de produse industriale şi bunuri de larg consum din mase plastice.

Punerea în producţie a unor importante obiective, sporirea capacităţilor de producţie, crearea de noi sortimente, efortul sporit pentru creşterea productivităţii muncii, vor face ca în cursul anului 1960 producţia globală la unele sortimente să crească simţitor. Astfel, faţă de anul 1959, în anul 1960 producţia globală va creşte la : sodă calcinată cu 60,4% ; îngrăşăminte cu azot 122,6% ; fire şi fibre sintetice cu 146,6% ; mase plastice şi răşini sintetice cu 133,8% ; streptomicină cu 500% ; aureociclină cu 116,7% ; hîrtie cu 10,6%.

Antrenaţi într-o însufleţită întrecere socialistă, constructorii, montorii şi instalatorii din sectorul nostru au asigurat toate condiţiile pentru continuarea lucrului în perioada de iarnă. La uzina de sodă nr. 2 şi la fabrica de celuloză din stuf de la Brăila, cît şi pe şantierul uzinei de sodă de la Borzeşti, lucrările de construcţii şi montaje se execută într-un ritm sus-

ținut. Pe șantierul combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice de la Onești au sosit pînă la sfîrșitul anului 1959, peste 11 000 t utilaje și materiale, au fost atacate peste 45 de obiective industriale, iar lucrările de construcții și montaje se desfășoară pe un front larg. Lucrările de construcții avansează, de asemenea, și pe șantierul fabricii de rolan de la Săvinești.

În anul 1960 vor începe construcțiile unor noi și importante obiective în sectorul nostru. Vor fi atacate construcțiile industriale pe șantierele combinatului de hîrtie, celuloză și saci de hîrtie de la Suceava, uzinei de anvelope de la Popești-Leordeni și pe șantierul combinatului chimic de la Craiova.

Partidul și guvernul nostru acordă tot sprijinul dezvoltării sectorului industriei chimice. Pentru lichidarea lipsurilor existente și pentru ridicarea muncii creatoare pe trepte din ce în ce mai înalte, sarcinile trasate de partid la această plenară ne sînt de un real ajutor.

Experiența a numeroase întreprinderi dovedește cu prisosință că procedeele tehnologice înaintate sînt o inepuizabilă sursă de economisire a materialelor în toate ramurile industriale și mai ales în sectorul chimic, unde participarea acesteia în prețul de cost ocupă un loc destul de important. În această direcție colectivele uzinelor și toți specialiștii trebuie să-și îndrepte toată atenția, de realizarea economiilor depinzînd scăderea prețului de cost și mărirea producției.

Recenta plenară a C.C. al P.M.R. scoate în evidență faptul că resursele suplimentare, rezultate prin aplicarea măsurilor cu privire la reparațiile capitale trebuie să fie destinate investițiilor. O parte din fondurile suplimentare vor fi astfel folosite pentru accelerarea lucrărilor pe șantierele de construcție, pentru scurtarea termenelor de punere în funcțiune a uzinei de sodă nr. 2 și a marelui combinat petrochimic de la Borzești. O parte a fondurilor suplimentare va fi destinată începerii lucrărilor noilor obiective, ca de exemplu combinatul chimic de la Craiova.

Plenara subliniază, de asemenea, faptul că pentru noile lucrări prevăzute să înceapă în anul 1960, cum ar fi fabrica de anvelope de la Popești-Leordeni, se prevede sporirea volumului de investiții.

Creșterea volumului de investiții pe anul 1960 impune însă măsuri hotărîte pentru ca acest volum să fie realizat și ca fondurile investite să dea cît mai repede rezultate concrete. De aici se desprind sarcini importante care trebuie să stea în fața colectivelor de proiectanți și constructori din sectorul nostru.

Colaborarea cu institutele de proiectări sovietice și a celorlalte țări socialiste a făcut ca munca institutelor noastre de proiectări să se ridice la nivelul cerințelor tehnicii moderne. Unele colective din institutele IPROCHIM și ICPSH nu au acordat însă toată atenția elaborării unor proiecte bune și uneori predarea proiectelor a suferit întîrzieri. Lucrările recentei plenare pun în fața colectivelor de proiectanți sarcini importante ca aceea de a asigura intensificarea activității de proiectare, pentru elaborarea unor proiecte de bună calitate și în termene scurte. Predarea în termenul fixat a proiectelor va face ca în primele luni ale anului 1960 să înceapă construirea importantelor obiective fixate și să se grăbească ritmul de construcții și montaje pe șantierele existente.

Direcțiile generale din cadrul ministerului trebuie să asigure în timp util documentația tehnică, să grăbească aprovizionarea cu utilajul necesar a șantierelor de construcții pentru a se folosi pe deplin importantele resurse materiale și financiare prevăzute de investiții.

Institutele noastre de proiectări trebuie să caute neîncetat soluțiile cele mai eficace în vederea reducerii continue a costului de deviz, în special la lucrările industriale. Atît proiectanții, cît și constructorii trebuie să depună, de asemenea, eforturi perseverente pentru ieftinirea costului construcțiilor de locuințe, asigurîndu-se totodată îmbunătățirea confortului.

În anii puterii populare, produsele tinerei noastre industrii chimice au devenit indispensabile celorlalte ramuri ale economiei naționale, contribuind din plin la dezvoltarea lor. Unele dintre produsele noastre sînt cerute tot mai mult peste hotarele țării. Colectivele institutelor de cercetări chimice și petrochimice trebuie să vegheze necontenit pentru a ridica și menține activitatea de cercetare la nivelul tehnicii mondiale. Cercetătorii din institutele noastre trebuie să creeze sortimente din ce în ce mai bune, mai variate. Colectivele de conducere din unitățile chimice sînt datoare să-și îndrepte atenția tot mai mult în spre sprijinirea tehnico-materială a laboratoarelor uzinale, ajutor prețios și nemijlocit în bunul mers al proceselor tehnologice.

Din sînul tinerei generații călite în focul construcției socialiste au răsărit forțe creatoare: inovatori, muncitori, tehnicieni și ingineri pricepuți. Colectivelor de conducere, cercurilor ASIT trebuie să le stea mereu în față, ca o sarcină de frunte perfecționarea continuă a cunoștințelor, a metodelor de muncă, utilizarea pe scară largă a tehnicii înaintate. Inginerii trebuie să vadă în maiștri ajutoarele lor prețioase, să-i sprijine permanent pentru ca locul principal pe care-l ocupă în procesul de producție să fie creator de inițiative capabile să contribuie permanent la bunul mers al producției, la sporirea productivității muncii.

În rîndurile muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor din industria chimică există destule rezerve de forță creatoare. Aceste forțe trebuie descoperite, crescute cu grijă, iar munca de concepție și organizare inginerească trebuie ridicată la un nivel tot mai înalt.

Din lucrările recentei plenare rezultă ca o sarcină principală a colectivelor de muncă din unitățile noastre industriale preocuparea permanentă pentru reducerea consumurilor specifice.

Industria chimică este chemată, în cadrul economiei naționale, să sprijine tot mai mult construcția de mașini prin punerea la îndemîna acestui sector de cantități tot mai mari de piese din mase plastice. Pentru ca masele plastice să devină din ce în ce mai mult un material tot mai însemnat de înlocuire a metalului este necesar ca ele să corespundă nu numai printr-o calitate superioară, dar și din punct de vedere al prețului de cost, care trebuie să fie mult mai scăzut. În această direcție, trebuie să-și îndrepte în mai mare măsură atenția întreprinderile sectorului industriei chimice producătoare sau prelucrătoare de mase plastice.

Plenara a atras în mod deosebit atenția asupra rezervelor mari care există în toate domeniile de activitate și a trasat ca o sarcină importantă stabilirea și introducerea normelor de consum cu motivare tehnică pentru toate produsele.

Am pășit în primul an al marelui plan economic de șase ani. Sub conducerea partidului, cu sprijinul guvernului, cu ajutorul neprecupețit al Uniunii Sovietice și colaborarea frățească a țărilor socialiste, în patria noastră se înalță noi combinate, noi uzine, fabrici și secții chimice. Anul 1960 este anul marilor pregătiri pentru punerea în funcțiune a principalelor obiective din sectorul industriei chimice. Nu este departe timpul cînd în țara noastră se vor produce din abundență fire și fibre sintetice, cauciuc sintetic, îngrășăminte cu azot, celuloză și hîrtie, mase plastice, solvenți, plastifianți și alte produse chimice.

Sub conducerea înțeleaptă a partidului, chimiștii patriei noastre se angajează să muncească neobosiți, să înfrîngă toate greutățile, pentru ca la capătul celor șase ani de muncă intensă și rodnică, industria noastră chimică să cunoască o înflorire fără seamăn.

Vom lupta și vom munci cu înflăcărare pentru a face în viitor din patria noastră dragă o principală țară producătoare și exportatoare de produse chimice.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE FIBRE SINTETICE ÎN R. P. R.

Deşi prima fibră sintetică a fost fabricată acum 20 de ani, industria fibrelor sintetice este mult mai nouă, iar despre o producţie industrială nu se poate vorbi decît după anul 1950. Această tînără ramură a industriei chimice a cunoscut însă o dezvoltare extrem de rapidă, producţia mondială de fire şi fibre sintetice din anul 1958 fiind de şase ori mai mare decît aceea realizată în 1950.

Printre principalele ţări producătoare de fibre sintetice, se numără Uniunea Sovietică, Statele Unite, Japonia, Anglia, Republica Democrată Germană, Republica Federală Germană şi Franţa. Aceste şapte ţări reprezintă împreună peste 85% din producţia mondială.

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE FIBRE SINTETICE

1950 t	1952 t	1954 t	1956 t	1958 t
69 100	128 000	195 000	308 300	423 000

Un avînt deosebit a luat industria fibrelor sintetice în ţările socialiste. În afară de Uniunea Sovietică şi Republica Democrată Germană, ţări cu o puternică industrie de fibre sintetice în continuă dezvoltare, în ultimul timp s-au pus în funcţiune importante capacităţi de producţie, în R. Cehoslovacă, R. P. Polonă, R. P. Chineză, R. P. Ungară, şi R. P. Romînă.

Pentru anii care urmează se prevede, de asemenea, o dezvoltare rapidă a industriei fibrelor sintetice, care a atins în acest an o capacitate de 687 000 t, la sfîrşitul anului 1960 capacitatea de producţie urmînd a se ridica la 820 000 t.

Dezvoltarea producţiei de fibre sintetice a fost însoţită şi de modificări în volumul sortimentelor fabricate. Proporţia de fibre sintetice poliamidice, care la început reprezenta 100% din producţia mondială, a început să scadă din anul 1953, făcînd loc fibrelor poliacrilice şi poliesterice. După cum reiese şi din datele prezentate mai jos, aceste trei tipuri de fibre sintetice formează 90% din totalul producţiei mondiale :

	1953, %	1958, %
Poliamidice	74	61
Poliacrilice	6	15
Poliesterice	2	14
Alte tipuri	18	10

În cifre absolute, repartiţia procentuală a producţiei de fibre sintetice din anul 1958 se prezintă, după datele publicate pînă astăzi, astfel :

Poliamidice	circa 268 000 t
Poliacrilice	circa 60 000 t
Poliesterice	circa 55 000 t
Alte tipuri	circa 40 000 t
	circa 423 000 t

În ceea ce priveşte producţia pe cap de locuitor, fibrele sintetice au înregistrat un salt considerabil în ultimii ani, în comparaţie cu fibrele naturale. Aceasta se datoreşte ritmului rapid de creştere a producţiei de fibre sintetice. După cum reiese din datele de mai jos, între anii 1950—1956, consumul de fibre sintetice a crescut de patru ori, cel de bumbac de numai 1,1 ori, iar consumul de lînă a rămas practic acelaşi :

CONSUMUL DE FIBRE SINTETICE ŞI NATURALE PE PLAN MONDIAL (kg/cap de locuitor)

Fibre sintetice şi naturale	1950	1952	1954	1956
Fibre sintetice	0,03	0,05	0,08	0,12
Bumbac	2,78	2,94	2,98	3,05
Lînă	0,45	0,43	0,45	0,47

Socotind pe cap de locuitor, pe primul loc în producţia de fibre chimice (sintetice + artificiale) se află Republica Democrată Germană, cu 8,5 kg/cap de locuitor, în timp ce în cele mai avansate ţări capitaliste, producţia este considerabil mai mică (de exemplu, în S.U.A. se produc 4,4 kg/cap de locuitor, în R.F.G. 5 kg, iar în Anglia 4,5 kg).

Dezvoltarea vertiginoasă a producţiei de fibre sintetice se poate explica prin calităţile deosebite ale acestor fibre, prin existenţa unei puternice baze de materii prime (ţiţei, gaze naturale şi cărbune), cît şi prin avantajele economice pe care le oferă o asemenea fabricaţie. Un exemplu semnificativ pentru ilustrarea economicităţii producţiei de fibre sintetice îl constituie consumul redus de muncă pe tona de produs, în comparaţie cu fibrele naturale.

Totodată mai trebuie avut în vedere că investiţiile necesare producţiei de fibre sintetice (inclusiv investiţiile necesare pentru obţinerea materiei prime şi a materialelor auxiliare) sînt mai mici decît cele necesare producţiei de fibre naturale şi se amortizează mai repede.

CHELTUIELI DE MUNCĂ PENTRU OBŢINEREA FIBRELOR SINTETICE, ARTIFICIALE ŞI NATURALE

Fibre sintetice artificiale şi naturale	om zile/t	faţă de bumbac, %
Bumbac	238,5	100
Lînă	624	263
Fire viscoză	222	93
Fibre poliamidice (relon)	150	63
Fibre poliacrilice (rolan) şi poliesterice	180	75,5

În prezent, fibrele chimice ocupă locul al doilea, după bumbac, în producţia mondială a fibrelor textile, depăşind cu mult producţia de lînă şi mătase.

Arătam mai sus că elementul principal care a contribuit la dezvoltarea industriei de fibre sintetice a fost ansamblul de proprietăţi valoroase pe care le au aceste produse. Rezistenţa fibrelor sintetice este în general superioară fibrelor naturale şi a celor artificiale. Fibrele naturale au rezistenţe la rupere cuprinse între 1,2—4,8 g/den, fibrele chimice artificiale între 1—3 g/den, în timp ce rezistenţa fibrelor sintetice este cuprinsă între 2,4—6 g/den. Greutăţile specifice ale fibrelor sintetice sînt şi ele, în general, mai mici decît ale celorlalte tipuri de fibre, ceea ce creează posibilitatea obţinerii unui volum mai mare de ţesături, pornind de la aceeaşi cantitate de fibre. Fibrele sintetice au o bună capacitate de izolare termică, iar higroscopicitatea lor redusă face ca ţesăturile să reţină o cantitate mică de apă, deci să se usuce repede. Aceste fibre prezintă proprietăţi elastice superioare, ceea ce conferă ţesăturilor o şifonabilitate mult redusă, faţă de ţesăturile din fibre naturale şi artificiale. În sfîrşit, trebuie menţionat faptul că fibrele sintetice se pot colora în diferite nuanţe şi că au o rezistenţă deosebită la acţiunea apei de mare, a agenţilor chimici, bacteriilor, moliilor şi ciupercilor. Din punct de vedere al folosirii lor, fibrele sintetice

se pot prelucra sub formă de țesături ca atare sau în amestec cu alte fibre, lînă, bumbac, celofibră și mătase artificială.

O importanță deosebită se acordă industriei de fibre sintetice în țările socialiste, țări care se orientează spre lărgirea continuă a bazei de materii prime pentru industria textilă, în vederea satisfacerii nevoilor mereu crescînde ale oamenilor muncii și ale industriei socialiste în dezvoltare.

Uniunea Sovietică a construit după anul 1945 o puternică industrie de fibre sintetice. În prezent, în U.R.S.S. se produc fibre poliamidice (capron, enant), poliacrilice (nitrilon), poliesterice (lavsan), polivinilice (clorin), numeroși copolimeri precum și fibre artificiale. Producția de fibre chimice va atinge în anul 1960 un volum de 300 000 t, iar din consumul de fibre chimice pe anul 1960, circa 85% va reprezenta fibrele artificiale, iar fibrele sintetice 15%. În raportul prezentat la cel de-al XXI-lea Congres extraordinar al P.C.U.S. cu privire la dezvoltarea economiei naționale a U.R.S.S. pe anii 1959—1965, tovarășul N. S. Hruşciov a arătat dezvoltarea grandioasă pe care o va lua industria chimică. În cadrul industriei chimice, producția de fibre sintetice urmează să crească în același interval de timp, de 12—14 ori. În acest scop, în U.R.S.S. se desfășoară concomitent cu un mare program de construcții de noi întreprinderi și de reconstrucție a întreprinderilor existente, o vastă activitate de cercetare științifică. Lucrările de cercetare se orientează pe de o parte spre descoperirea de fibre sintetice noi, cu calități superioare, iar pe de altă parte în sensul simplificării tehnologiei de fabricație și de prelucrare a acestor fibre.

O puternică industrie de fibre chimice există în Republica Democrată Germană, unde producția anului 1958 a atins 150 000 t. În prezent, R.D.G. produce aproximativ 6 000 t fibre sintetice de diferite tipuri (poliamidice, polivinilice, poliesterice și poliacrilice). Pentru anul 1960 se prevede o creștere a producției la 8 000 t, iar în 1965 producția de fibre sintetice va atinge 30 000 t.

În Republica Cehoslovacă și în Republica Populară Polonă creșterea producției de fibre sintetice realizate în ultimii doi ani este de 20%, respectiv de 40%. În Republica Populară Ungară s-a pus în funcțiune o nouă fabrică pentru obținerea fibrelor poliamidice, iar în Republica Populară Chineză, pe lîngă fabricile care au intrat în producție, se construiesc mari unități de producție pentru fibre sintetice și artificiale.

Alături de celelalte țări socialiste, Republica Populară Romînă dezvoltă la rîndul ei o puternică industrie de fibre sintetice. În țara noastră, primele instalații de fire și fibre sintetice s-au construit în anul 1957, pe baza lucrărilor executate în institutele de cercetări departamentale. La sfîrșitul aceluiași an s-a început fabricația fibrelor poliamidice „relon", de același tip cu fibrele „capron" și „perlon". Tot în anul 1957 a început construcția uzinei de mare capacitate pentru fire și fibre poliamidice de la Săvinești, uzină care a intrat în producție din luna aprilie a anului 1959. Pentru a furniza materia primă uzinei de la Săvinești, a fost construită și pusă în funcțiune la Combinatul Chimic nr. 1 o fabrică de fenol, cu o capacitate inițială de 3 000 t/an.

Uzina de la Săvinești, construită la nivelul tehnicii mondiale, produce fire și fibre sintetice care se folosesc la fabricarea ciorapilor, lenjeriei de corp, stofelor și țesăturilor tehnice. Se va da astfel posibilitate industriei ușoare să producă și să pună la dispoziția populației, încă în acest an, 1,5 milioane m^2 țesături, 700 000 bucăți tricotaje, în valoare totală de circa 80 000 000 lei.

Tot la Săvinești a început construcția unei noi unități pentru fabricarea de fibre poliacrilice „rolan", a cărei capacitate se ridică la 5 000 t/an. Înainte de punerea în funcțiune a acestei instalații, prevăzută pentru următorii doi-trei ani, va fi pusă în funcțiune o instalație experimentală pentru obținerea fibrelor „rolan" cu o capacitate de 300 t/an, în trimestrul I/1960.

Fibrele poliacrilice se vor folosi îndeosebi ca înlocuitori de lînă, la confecționarea tricotajelor bărbătești și de damă, a păturilor, stofelor, imitațiilor de blană și pentru diferite țesături tehnice.

Un alt tip de fibre sintetice al căror proces tehnologic a fost studiat la ICECHIM, și pentru care se construiește o instalație experimentală, sînt fibrele poliesterice. Aceste fibre se folosesc ca atare sau în amestec cu lîna, pentru obținerea stofelor, ciorapilor, cravatelor. Din fire poliesterice se obțin țesături pentru cămăși și bluze, perdele, draperii, benzi transportoare, odgoane, pînze de filtru, cord pentru anvelope etc.

Pentru a lărgi sortimentul de fibre sintetice, îndeosebi ca fibre care să aibă proprietăți asemănătoare bumbacului, se studiază în prezent fibrele pe bază de alcool polivinilic. Realizarea acestei fibre prezintă o importanță deosebită pentru țara noastră, deoarece va permite reducerea importului de fire de bumbac.

O caracteristică a tipurilor de fibre sintetice descrise mai sus este faptul că ele vor folosi drept materii prime gazele naturale, în speță gazul metan, gazele de rafinărie și fracțiuni petrolifere lichide. Pe lîngă posibilitățile largi care se deschid industriei fibrelor sintetice, datorită existenței unei puternice baze de materii prime, această industrie aduce cu sine o valorificare superioară a materiilor prime. Ca exemplu se poate lua cazul rolanului, unde gazul metan folosit la fabricarea unei tone de fibre își mărește valoarea de 34 de ori.

S-a subliniat anterior că unul din avantajele fibrelor sintetice este acela de a putea fi prelucrate sub formă de țesături, în amestec cu alte fibre naturale și artificiale. Prin aceasta, fibrele sintetice aduc o economie de fibre naturale, care formează obiective de import. De exemplu, producția unei uzine de fibre poliesterice cu o capacitate de 5 000 t/an, permite înlocuirea unei cantități de lînă echivalentă cu aceea obținută de la 1,5—1,7 milioane oi.

Pentru anii care urmează, se prevede în țara noastră o puternică dezvoltare a industriei fibrelor sintetice și o lărgire a sortimentului fabricatelor. Față de anul 1959, producția din 1960 va crește de aproximativ trei ori, iar cea din anul 1965 de aproximativ 14 ori față de producția anului 1960. În mod corespunzător va crește și consumul de fibre sintetice pe cap de locuitor, care în anul 1965 va fi la nivelul țărilor cu o puternică industrie de fibre sintetice.

Realizarea, în anii ce urmează, a unor mari capacități de producție va da posibilitatea acoperirii integrale a nevoilor interne de fibre sintetice, va permite reducerea substanțială a importului de bumbac, creîndu-se totodată disponibilități pentru export.

Strînsa colaborare între țările lagărului socialist în domeniul producției și al cercetărilor tehnico-științifice pe linia fibrelor sintetice va contribui într-o largă măsură la realizarea unui nivel de producție ridicat și, o dată cu aceasta, la îmbunătățirea continuă a condițiilor de trai ale oamenilor muncii din țara noastră.

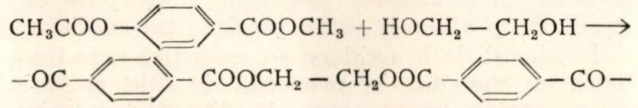
UN NOU PROCEDEU PENTRU PREPARAREA DIMETIL-TEREFTALATULUI

Dr. ing. Alice Glatz, ing. I. G. Dinulescu şi chim. Angela Mihai

(Centrul de Cercetări Chimice al Academiei R. P. R. Bucureşti)

Dimetil-tereftalatul este intermediarul principal pentru fabricarea polietilentereftalatului. Acesta este un produs macromolecular cunoscut sub denumirile comerciale „terilen" sau „dacron", la noi în ţară „teron" *).

Teronul se obţine prin transesterificarea dimetiltereftalatului cu etilenglicol.



Fibra poliesterică teron este un excelent înlocuitor al lînei, din care se fabrică azi ţesături, blănuri artificiale, stofe de calitate superioară (cu un conţinut egal de lînă şi teron). Din această fibră, fiind foarte rezistentă, se mai fabrică : ţesături marine, materiale de pescărie, frînghii, proteze dentare etc.

Sub formă de film are utilizări multiple ca : benzi electroizolante şi material pentru ambalaje speciale de mare rezistenţă.

Fabricarea pe scară industrială a acestui produs a luat un mare avînt în multe ţări. Producţia sa rivalizează cu producţia de fibre poliamidice.

Faţă de importanţa economică a fibrei teron, în ultimul timp, s-au pus la punct numeroase procedee de fabricare a dimetil-tereftalatului, descrise în literatura chimică, sub formă de brevete. În cele ce urmează vom reda cîteva din cele mai caracteristice.

Procedee pentru obţinerea dimetil-tereftalatului, descrise în literatură

Dimetil-tereftalatul se obţine prin esterificarea acidului tereftalic cu alcool metilic, la presiuni şi temperaturi ridicate, în prezenţă de catalizatori acizi [1] sau prin esterificarea monometil-tereftalatului cu alcool metilic, în prezenţă de acid sulfuric [2].

Se poate face o clasificare a procedeelor de fabricare a acestor produse, după materia primă de la care se porneşte.

Toluen. Se obţine acid tereftalic din toluen pe mai multe căi, dintre care importante din punct de vedere industrial sînt :

clorometilarea toluenului, urmată de oxidare cu permanganat [3], [4], [5] sau cu acid azotic şi permanganat [5] ;

topirea *p, p'*-dimetilbenzofenonei cu hidroxid de sodiu [6] sau potasiu [7], urmată de oxidare cu permanganat ;

disproporţionarea sării de potasiu a acidului benzoic la 400° C în atmosferă de CO_2 [8].

Toate aceste procedee comportă numeroase faze intermediare care implică un consum specific ridicat.

Acizii ftalic şi izoftalic. Sărurile alcaline ale acestor acizi se izomerizează la presiuni şi temperaturi ridicate, în prezenţă de catalizator de cupru, în atmosferă de gaz inert şi dau acid tereftalic, cu randamente variind între 4,8 şi 63%, [9], [10], [11].

Sarea de potasiu a acidului ftalic la 400—420° în atmosferă de CO_2, cu catalizator de Cd, la 20 at, dă sare de potasiu a acidului tereftalic cu 95% randament [8].

p-Dialchil-benzeni. Dintre aceştia pot fi luaţi în consideraţie *p*-cimenul şi *p*-xilenul.

a) *p-Cimenul,* izolat din leşiile bisulfitice rezultate din industria hîrtiei şi celulozei, se transformă în acid tereftalic prin oxidare cu aer [12] sau cu acid azotic sub presiune [13].

b) *p-Xilenul* se obţine din amestecurile de xileni provenite din gudroanele cărbunilor de pămînt sau din petrol.

Xilenul brut este un amestec de izomeri cu următorul conţinut la echilibru : 20% *orto,* 60% *meta* şi 20% *para.*

Separarea *p*-xilenului din amestecul de izomeri nu se poate face prin distilare (din cauza punctului de fierbere foarte apropiat) ; aceasta se realizează industrial prin cristalizarea fracţionată [14] sau formarea unui aduct cu tetraclorură de carbon [15] (din care *p*-xilenul se recuperează cantitativ).

Prin mijloacele amintite mai sus se poate izola *p*-xilen cu un randament de 50%, deci maximum 10% faţă de materia primă. Luîndu-se în consideraţie pe de o parte cererea mare de *p*-xilen a industriei de fibre textile, pe de alta evitarea acumulării unor mari cantităţi de *m*-xilen, s-au pus la punct procedee industriale de izomerizarea *m*-xilenului la *p*-xilen. Astfel dintr-un amestec de izomeri cu un conţinut de 84% *meta-,* 9% *para-* şi 5% *orto*-xilen se obţine, cu un catalizator de silicat de aluminiu, un amestec de echilibru [16] din care *p*-xilenul poate fi izolat prin metodele cunoscute.

Oxidarea *p*-xilenului se poate face în mai multe moduri :

Oxidare cu agenţi chimici. Se utilizează permanganatul [17], bicromatul [18] sau acidul azotic de diverse concentraţii, la 130—180°C, sub presiune [19], [20], [21].

Oxidare cu aer în fază lichidă. Se lucrează la circa 130°C, în prezenţă de naf-

*) Studiul fabricării fibrei teron în ţara noastră a fost efectuat în cadrul Institutului de Cercetări Chimice-Bucureşti de către un colectiv condus de ing. Raul Mihail.

tenat [22], oleat sau acetat de Co [23] într-o singură fază, obținîndu-se direct acid tereftalic sau în două faze (întîi oxidare la acid toluic și apoi la acid tereftalic).

Alte variante ale acestui procedeu sînt :

Oxidări cu aer și agenți chimici. Deoarece oxidarea *p*-xilenului pînă la faza acid toluic se face foarte ușor cu aer, iar acesta se oxidează la acid tereftalic în condiții mult mai energice, sînt descrise în literatură numeroase procedee de oxidare combinate, în care prima fază se realizează cu aer și faza a doua cu agenți chimici.

Oxidarea toluatului de metil cu oxigen sau aer, la 120°C, în prezența sărurilor de Co sau Mn a acizilor C_5—C_{10} [2].

Oxidarea toluatului de metil, dizolvat în *n*-decan, în prezență de stearat de Co, cu oxigen, la 130° C [23].

Prin aceste procedee se obține monometiltereftalat.

Din datele de literatură rezultă că procedeele care pot fi luate în considerație pentru fabricarea dimetil-tereftalatului sînt cele care pornesc de la acizii ftalici și de la *p*-xilen.

Procedeele bazate pe izomerizarea acizilor ftalici duc la acid tereftalic cu randamente foarte bune ; esterificarea acestuia la dimetiltereftalat decurge, după cum s-a arătat, în condiții mai grele. Acizii utilizați la izomerizare sînt acidul ftalic provenit din oxidarea naftalinei sau a *o*-xilenului și acidul izoftalic provenit din oxidarea *m*-xilenului. Procedeul de izomerizare necesită o primă fază de transformare a acizilor în sărurile lor de potasiu, ceea ce implică un consum mare de hidroxid. A doua fază, izomerizarea propriu-zisă, decurge la temperaturi și presiuni ridicate, ceea ce implică aparatură specială.

Procedeele bazate pe oxidarea *p*-xilenului, necesită izolarea *p*-xilenului din amestecul de xileni, operație relativ simplă din punct de vedere tehnologic.

Izomerizarea catalitică a *m*-xilenului este un procedeu fizic mai simplu și mai avantajos din punct de vedere economic decît procedeul chimic de izomerizare a acizilor ftalici.

Alegerea între cele două procedee este condiționată în mare parte de sursele de materii prime din țara respectivă. Pentru țara noastră, care dispune de resurse bogate de produse petrolifere, materia primă cea mai avantajoasă este xilenul din petrol.

În urma studiului de laborator întreprins în cadrul Centrului de Cercetări Chimice-București al Academiei R.P.R., s-au elaborat două procedee [7], [25] de preparare a dimetil-tereftalatului pornind de la toluen și un procedeu pornind de la *p*-xilen, care va fi descris în cele ce urmează. De asemenea s-a pus la punct procedeul de izolarea *p*-xilenului prin cristalizare fracționată. La uzina ICECHIM s-a construit un pilot care va funcționa după acest procedeu.

Procedeu pentru prepararea dimetil-tereftalatului din p-xilen *)

Acest procedeu, nedescris în literatură, decurge în două faze : o oxidare și o esterificare. Principiul metodei este următorul :

Se oxidează un amestec de *p*-xilen și ester *p*-toluic cu aer, sub presiune de 6—7 atmosfere, la 150—160°C, în prezență de naftenat de cobalt, obținîndu-se un amestec de acid *p*-toluic și monoester tereftalic, alături de excesul de *p*-xilen și ester *p*-toluic nereacționat.

Produsul de la oxidare se esterifică prin fierbere cu metanol, în prezență de acid sulfuric și se obține un amestec de dimetil-tereftalat, ester *p*-toluic și *p*-xilen. Dimetil-tereftalatul, greu solubil, cristalizează și se separă prin filtrare ; după spălare cu metanol, este practic pur. Esterul *p*-toluic și *p*-xilenul trec în soluție ; după distilarea metanolului, adăugarea cantității necesare de *p*-xilen și îndepărtarea acidului sulfuric prin spălare cu apă, se reîntorc în circuit.

Cu acest procedeu se obține dimetil-tereftalat cu randament 75—85% față de *p*-xilenul intrat în reacție.

Esterul toluic necesar pentru prima șarjă de amestec se obține prin oxidarea *p*-xilenului în aceleasi condiții (rezultă numai acid toluic) și esterificarea cu metanol, în condiții normale, a acidului toluic.

Dacă se oxidează un amestec de *p*-xilen/ester toluic de 1 : 2 în greutate, cantitatea totală de ester *p*-toluic crește cu 15% ; dacă se oxidează un amestec de *p*-xilen/ester toluic de 1 : 3, cantitatea totală de ester toluic scade cu 13%. Deci, pentru a putea evita mărirea cantității de ester toluic, se oxidează alternativ amestecuri de 1 : 2 și 1 : 3.

Condiții de lucru

Aparatura în care se efectuează oxidarea se compune dintr-un vas de presiune prevăzut cu țevi pentru introducerea aerului și evacuarea gazelor reziduale, teacă pentru termometru și refrigerent cu apă. Vasul de reacție are o capacitate utilă de 500 cm^3. Instalația de comprimat aerul este alcătuită dintr-un compresor care încarcă la 6—7 at și o butelie de presiune tampon. Gazele reziduale sînt trecute prin turnuri conținînd cărbune activ, pentru absorbția produșilor antrenați și, în sfîrșit, printr-un contor de gaze. Pierderile sistematice ale acestei aparaturi sînt de aproximativ 5%.

---

*) Lucrare caracterizată ca invenție de către O.S.I. ; s-a eliberat certificat de autor și a fost brevetată în străinătate. Procedeul este în curs de experimentare în instalație pilot.

Temperatura optimă pentru reacţia de oxidare este de 155—160°C ; la temperaturi mai joase absorbţia de oxigen este mai lentă ; temperaturile mai înalte favorizează antrenarea produşilor de către gazele reziduale.

Drept *catalizator* se utilizează naftenat de Co, în proporţie de 1,5%.

Debitul optim de aer pentru un strat de 50 cm înălţime este de 180—200 l/oră. Debite mai mici lungesc timpul de reacţie, debite mai mari măresc cantitatea de *p*-xilen antrenată în turnuri.

Conversia optimă este de 25—30%. La conversii mai mari, produsul de reacţie este aproape cristalizat, ceea ce face ca manipularea să fie foarte greoaie.

Raportul optim p-xilen/ester toluic a fost stabilit într-o serie de încercări şi s-a constatat că la oxidarea unui amestec de părţi egale, cantitatea de ester *p*-toluic creşte cu 30—50%. Aceasta se explică prin diferenţa de viteze de reacţie. După cum am arătat mai sus acest neajuns se poate evita prin oxidarea unor amestecuri alternante de *p*-xilen/ester toluic 1 : 2 şi 1 : 3.

Modul de lucru

Se introduce în vasul de reacţie amestecul de *p*-xilen şi ester toluic conţinînd dizolvat naftenatul de Co. Se face presiune de aer la 4 at şi se încălzeşte vasul la 150°C. Se începe introducerea aerului. Mersul reacţiei de oxidare se urmăreşte prin determinarea continutului de oxigen al aerului ce iese din instalaţie.

După 4 ore, absorbţia scade. Se opreşte admisia aerului.

Produsul de oxidare se esterifică cu alcool metilic (volum egal) în prezenţă de acid sulfuric.

După esterificare, dimetil-tereftalatul cristalizează. Se filtrează, se spală cu alcool metilic rece care se adaugă la uleiul rezultat de la filtrare.

Dimetil-tereftalatul astfel obţinut şi uscat la aer se prezintă sub formă de cristale albe cu p. t. 139,5—140°C.

Filtratul şi metanolul de la spălare, reunite, se distilă pentru îndepărtarea alcoolului metilic. Se recuperează în felul acesta 70% din alcoolul utilizat.

Reziduul de la distilare, diluat cu *p*-xilen, se spală cu apă. Soluţia aceasta contine ester *p*-toluic, *p*-xilen şi o mică cantitate de dimetil-tereftalat se completează la cantitatea dorită cu *p*-xilen şi se reintroduce la oxidare.

Concluzii

Din datele de literatură şi din studiul de laborator se pot trage următoarele concluzii :

Dintre procedeele de oxidare ale *p*-xilenului cele mai economice şi uşor de realizat sînt cele cu aer, în fază lichidă, în prezenţă de naftenat de Co. Deoarece oxidarea xilenului merge foarte uşor pînă la faza de acid toluic şi foarte greu la acid tereftalic, s-au imaginat nenumărate procedee cu cele mai variate mijloace de oxidare. Multe procedee efectuează oxidarea în două etape : acid toluic, acid tereftalic.

Acidul tereftalic fiind o substanţă greu de purificat, din cauza insolubilităţii sale şi foarte greu de esterificat (această operaţie făcîndu-se la presiuni şi temperaturi ridicate), s-au studiat diverse metode de a prepara dimetil-tereftalatul fără a se trece prin faza de acid tereftalic.

După cum s-a arătat, în literatură sînt descrise procedee de oxidare a esterului toluic din care rezultă monometil-tereftalat, produs ce se poate esterifica în condiţii normale. Aceste procedee decurg în patru faze : oxidarea *p*-xilenului la acid *p*-toluic, esterificarea acidului *p*-toluic, oxidarea esterului *p*-toluic, esterificarea monometil-tereftalatului.

Noul procedeu descris în această lucrare prezintă mai multe avantaje faţă de procedeele descrise pînă acum în literatură, şi anume :

comportă numai două faze, o oxidare şi o esterificare ;

evită izolarea produşilor intermediari acid şi ester toluic ;

evită esterificarea greoaie a acidului tereftalic;

necesită o aparatură simplă, asemănătoare cu cea folosită de multă vreme pe scară industrială la oxidarea toluenului.

Bibliografie

1. Glantzstoff-Fabriken, Brevet englez 779.299, 1957 ; Chem. Abstr. *52*, 1245d, 1958.
2. E. Katzschmann, Brevet german 949.564, 1957 ; Chem. Abstr. *51*, 12.976, 1957.
3. R. H. Griffith şi J. H. Plant, Brevet englez 644.707, 1950 ; Chem. Abstr. *45*, 4744, 1951.
4. S. Akiyoshi, S. Hashimoto, K. Mameda şi S. Kato, Közaku Ihö, Kyushu Univ. *24*, 16, 1951 ; Chem. Abstr. *47*, 4867d, 1953.
5. E. Profft, Chem. Techn., *9*, 503, 1953.
6. A S. Koslov, P. N. Feodosiev şi V. S. Lazaev, Jurn. Obs. Him., *6* (68) 485, 1936.
7. C. D. Nenițescu, I. G. Dinulescu şi A. Mihai, Certificat de autor 47/40.580, 1958.
8. B. Raecke, Angew. Chem. *70*, 1, 1958
9. Henkel Co, Brevet englez 762.644 ; Chem. Abstr. *51*, 6693, 1957.
10. Henkel Co, Brevet englez 762.448 ; Chem. Abstr. *51*, 6694, 1957.
11. Henkel Co, Brevet englez 747.204 ; Chem. Abstr. *51*, 1274, 1957.
12. G. Nymann, Brevet suedez 124.464 ; Chem Abstr. *44*, 4504, 1950.
13. E. B. Bengtsson, Brevet englez 662.229 ; Chem. Abstr. *46*, 11.243, 1952.
14. N. Brunn, Ind. Eng. Chem. *44*, 2128, 1952.
15. C. I. Egan, Ing. Eng. Chem. *47*, 250, 1955.
16. E. R. Boedeker, W. E. Craner, J. Amer. Chem. Soc. *76*, 3591, 1959.

17. E. Noelting, Ber. dtsch. chem. Ges., *18*, 2687, 1885.
18. A. Beilstein, Liebigs Ann. Chem. *133*, 41, 1865.
19. Ak. Bofors, Brevet englez 662.139 ; Chem. Abstr. *46*, 11.242, 1952.
20. U. S. Rubber Co, Brevet american 2.666.786 ; Chem. Abstr. *49*, 1806, 1915.
21. L. A. Burows, R. M. Cavanagh şi W. N Nague, Brevet englez 55.074 ; Chem abstr. *46*, 7123 1952.
22. C. H. Bowden, S. H. Henderson, S. R. Robinson, Brevet englez 623.836 ; Chem. Abstr. *44*, 4035, 1950.
23. P. W. Sherwood, Chim. Ind. *71*, 300, 1954.
24. L. C. Fetterly, Brevet american 2.802.859 ; Chem. Abstr. *52*, 1245 g, 1958.
25. C. D. Nenițescu şi I. G. Dinulescu, Com. Acad. R.P.R. tom IV, 45, 1954.

DESPRE UZINA DE FIBRE SINTETICE POLINITRILACRILICE „ROLAN"

Ing. E. Şandor

Directivele celui de-al II-lea Congres al P.M.R. cu privire la dezvoltarea economiei naţionale pe anii 1956—1960 trasează ca sarcină dezvoltarea producţiei de fibre sintetice în Republica Populară Romînă.

Uzina de fibre polinitrilacrilice rolan constituie cea de-a doua unitate pentru producţia de fibre sintetice în R.P.R., după uzina de fibre poliamidice relon, intrată în producţie mai înainte.

Materia primă de bază — gazul metan — constituie o bogăţie naturală importantă a R.P.R. şi reprezintă o sursă foarte economică pentru dezvoltarea industriei de fibre polinitrilacrilice.

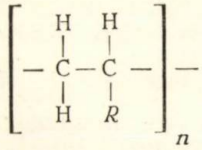
Conform hotărîrilor şedinţei plenare a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, uzina de fibre polinitrilacrilice va avea o capacitate de producţie de 5 000 t/an.

Realizarea uzinei, începînd cu lucrările de construcţie a clădirilor este în curs încă din anul 1959.

1. Fibrele sintetice polinitrilacrilice rolan

Între diferitele fibre sintetice, fibrele polinitrilacrilice constituie un tip fundamental de fibre, a căror producţie a luat în ultimii ani o dezvoltare puternică. Aceasta se datoreşte perfecţionării procesului tehnologic, dezvoltării unei tehnicităţi corespunzătoare pentru o productivitate ridicată şi realizării unui preţ de cost scăzut al acestor fibre.

Din punct de vedere chimic, fibrele polinitrilacrilice rolan aparţin grupei de fibre vinilice, catena macromoleculară fiind formată din elemente de structură moleculară de tip vinilic :



Radicalul *R*, în cazul fibrelor polinitrilacrilice îl constituie radicalul cian —CN, spre deosebire de fibrele polivinil alcoolice la care *R* este o funcţie alcoolică —OH, sau de fibrele de clorură de polivinil, la care *R* este un atom de clor —Cl.

Structura moleculară a fibrelor, cercetată la raze X se prezintă ca o structură amorfă. Aceasta se datoreşte probabil :

a) unei structuri geometrice interne neregulate a macromoleculelor filiforme ;

b) unei dispoziţii reciproce nesimetrice a atomilor din catena macromoleculelor.

Structura fibrelor polinitrilacrilice este încă insuficient studiată. Din cercetările efectuate pînă acum, rezultă că în structura catenară a macromoleculei poziţia grupelor nitril poate să fie neregulată, ceea ce împiedică formarea unei zone cristaline, spre deosebire de fibrele poliamidice şi poliesterice, cu structură cristalină înaintată.

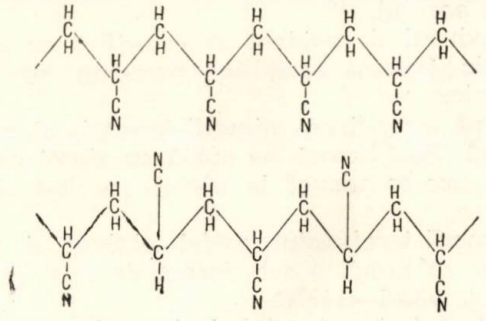


Fig. 1. Structuri probabile ale macromoleculelor de polinitrilacril.

Monomerul din care se obţin fibrele polinitrilacrilice şi anume nitrilul acrilic HC= =CH—CN este cunoscut drept compus chimic încă din 1893, fără să fi prezentat importanţă şi să fi fost fabricat industrial. Abia în perioada celui de-al doilea război mondial, nitrilul acrilic a fost produs în cantităţi mai mari pentru fabricarea unor tipuri de cauciuc sintetic (SKN, Buna N, GRN). Ulterior, o dată cu dezvoltarea producţiei de fibre au fost perfecţionate şi căile de sinteză şi s-a trecut la obţinerea industrială a nitrilului acrilic direct din acetilenă şi acid cianhidric.

Polinitrilacrilul era cunoscut în trecut ca un material insolubil, care se descompune la temperatură înaltă, fără să se topească, fiind şi dur şi aspru. Ţinînd seamă însă de faptul că structura polimerului indica posibilitatea obţinerii unor fibre, s-a încercat dizolvarea lui în vederea filării. S-a urmărit mai întîi dizolvarea în soluţie de săruri, însă aceasta nu a dat rezultate satisfăcătoare. Mai tîrziu s-a găsit ca solvent dimetilformamida. Folosirea acestui produs pentru obţinerea unei soluţii de filare din polinitrilacril şi filarea acesteia, după procedeul de filare umed sau uscat, a fost brevetată în 1942 după cercetări îndelungate. Dificultatea de a se dispune de un solvent adecvat pentru polinitrilacril a condus ulterior la realizarea unor copolimeri mai uşor solubili, precum şi la găsirea unor solvenţi corespunzători, diferiţi de dimetilformamidă.

Fibrele polinitrilacrilice au utilizări textile şi tehnice multiple ce sînt în curs de extindere. În principal, aceste fibre se prezintă ca fibre ce pot corespunde unor cerinţe de înlocuire a lînii, respectiv reducerea consumului de lînă.

Proprietăţile cele mai interesante din punct de vedere al calităţilor textile sînt tuşeul similar lînii şi capacitatea de reţinere a căldurii.

În ceea ce priveşte alte proprietăţi fizico-mecanice, aceste fibre au o rezistenţă bună (2—3 g/den) şi alungire corespunzătoare (25—35%). Rezistenţa la îndoire este foarte mare, rezistenţa la frecare este de aceeaşi mărime cu a bumbacului.

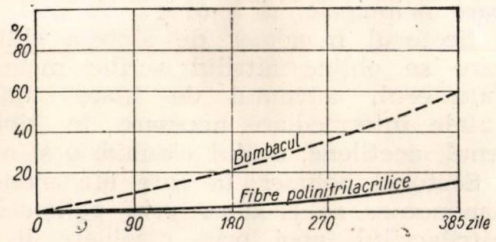


Fig. 2, Scăderea rezistenţei fibrei polinitrilacrilice (în %) în comparaţie cu bumbacul la expunerea la intemperii.

Fibrele polinitrilacrilice prezintă o rezistenţă deosebită la intemperii şi soare ; de asemenea, şi la agenţi chimici. Acizii organici, uleiurile şi cele mai multe săruri nu atacă fibrele polinitrilacrilice. Rezistenţa la operaţia de albire este mai mare decît a viscozei, bumbacului sau a fibrelor poliamidice.

Fibrele polinitrilacrilice se spală uşor şi se usucă repede. Stabilitatea pliurilor este remarcabilă. Higroscopicitatea este redusă (circa 1%), totuşi tricourile poroase realizate în special din fire voluminoase sînt plăcute la purtat. Rezistenţa faţă de bacterii şi insecte este foarte bună ; nu sînt atacate de molii.

Comportarea faţă de temperatură este deosebit de bună, rezistenţa fibrei nu se modifică nici după păstrarea timp de 30 de zile la 125°C.

Structura macromoleculară amorfă a fibrei amintită anterior este confirmată de comportarea faţă de acţiunea temperaturii, care determină o scădere înceată a proprietăţilor mecanice la încălzire, într-un domeniu larg de temperatură. Domeniul de înmuiere este de 180—230°C. Acest fapt prezintă avantaje din punct de vedere al utilizării fibrelor. Fibrele poliamidice şi poliesterice cu structură cristalină au intervale înguste de topire, în care proprietăţile mecanice scad mai rapid.

Contracţia fibrelor normale în apă la fierbere este de circa 1% ; la temperatura de 150°C este de circa 4%.

Greutatea specifică a fibrelor polinitrilacrilice de 1,14—1,17, fiind mai mică decît a fibrelor naturale, permite realizarea mai economică a unor serii de articole textile.

În ceea ce priveşte proprietăţile tinctoriale, fibrele polinitrilacrilice se vopsesc mai greu decît alte tipuri de fibre sintetice şi numai cu anumite clase de coloranţi. Este însă cunoscut că fibrele polinitrilacrilice filate umed — cazul fibrelor rolan — se vopsesc mai bine decît fibrele filate uscat. Formarea unor copolimeri sau anumite adaosuri la polimerizare, care nu modifică proprietăţile fibrei, pot mări mult afinitatea faţă de clasele de coloranţi acizi sau bazici.

Fibra prezintă proprietăţi electrostatice nedorite care pot fi combătute prin preparate antistatice depuse pe fibră.

Cele arătate mai sus în legătură cu fibrele polinitrilacrilice rolan permit să concludem că aceste fibre constituie o materie primă valoroasă pentru industria textilă.

2. Despre industria de fibre polinitrilacrilice

Din anul 1942, cînd a fost găsit primul solvent corespunzător pentru dizolvarea polinitrilacrilului (dimetilformamida) care să permită realizarea filării, şi din anul 1948, cînd s-au pus în comerţ primele fibre sub denumirea de fibre Orlon, pînă în prezent, industria de fibre polinitrilacrilice a progresat în mod surprinzător.

În primul rînd au apărut o serie de brevete în privinţa folosirii unor solvenţi diferiţi de dimetilformamidă, cum ar fi lactame, lactone, formamide, carbonaţi, policiani, dimetilamidonitrili, anumite săruri anorganice şi alte produse. Apoi s-a trecut la folosirea unor comonomeri, ca de exemplu clorura de polivinil, metacrilatul de metil, *N*-metilpirolidonă şi altele, care să îmbunătăţească proprietăţile textile şi s-a precizat tendinţa în ceea ce priveşte procesul de filare în sensul adoptării metodei de filare umedă şi a etirării în domeniu de 1 : 10.

Uzina de mare capacitate, pe care o prezentăm, va constitui la data intrării în funcțiune, una din cele mai importante uzine de acest fel, din Europa.

3. Sortimentul de produse și destinația acestora

Uzina de fibre rolan are drept scop să pună la dispoziție industriei textile prelucrătoare o fibră care să se preteze în filatura pieptănată (lînă sau bumbac) sau în filatura cardată (lînă sau bumbac), introducîndu-se fie în formă de :

— fibre scurte cu titrul de 1,5—12 den și lungimea de 30—120 mm, fie

— benzi (pale) de circa 120 000 den, adică 20 g/m.

Fibrele vor putea fi produse încrețite sau neîncrețite.

Fibrele în benzi sau sub formă de fibre scurte vor putea fi livrate albite sau nealbite, respectiv vopsite în masă.

În ceea ce privește contractarea fibrei, se vor produce două tipuri : fibre normale (N) ; fibre contractabile (C).

Fibrele contractabile, cu o capacitate de contracție de circa 20%, filate în industria textilă în amestec cu fibre normale, permit obținerea unor fire, în care contracția fibrelor contractabile determină umflarea întregului fir. Aceste fire voluminoase sînt deosebit de indicate pentru confecționarea unor articole de îmbrăcăminte moi, cu tușeul plăcut, asemănătoare articolelor din lînurile cele mai fine.

Firele ce se vor obține din fibrele rolan, pure sau în amestec cu fibre naturale, simple sau răsucite, vor fi corespunzătoare pentru prelucrarea în industria de tricotaje, pe mașini liniare sau rotative obișnuite și în țesătoriile de lînă și bumbac. Articolele de îmbrăcăminte ce se pot fabrica sînt destinate să acopere necesitățile sectorului de consum pentru :

— articole tricotate pentru jerseuri, pulovere, piese de îmbrăcăminte zilnică, pentru bărbați, femei și copii, articole tricotate manual și altele ;

— ciorapi tricotați de toate felurile ;

— țesături ușoare pentru rochițe, haine, pardesie ;

— țesături grele pentru pături, saci de dormit, imitații de blănuri, mantale, uniforme, plușuri pentru tapițerie ;

— articole tehnice pentru îmbrăcăminte de protecție antiacidă, pînze de filtru, învelișuri rezistente la lumină și la intemperii și altele.

În legătură cu posibilitățile creării unui sortiment larg de articole de îmbrăcăminte și articole tehnice din fibre rolan, nu trebuie uitat că pentru a avea succes, o fibră nouă trebuie să confere fiecărui articol finit pentru care se realizează, proprietăți optime. Trebuie găsite amestecurile cele mai potrivite cu fibrele naturale, realizate contexturi noi și finisaje corespunzătoare proprietăților fibrei și ale articolului respectiv.

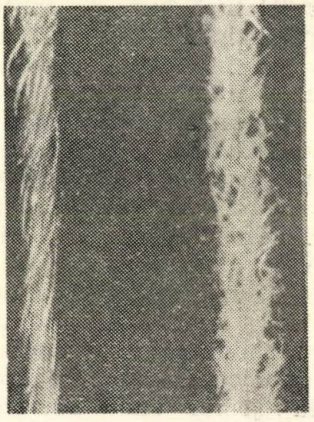


Fig. 3. Fire din fibre normale și din fibre contractabile.

4. Profilul de producție al uzinei

Uzina este dimensionată pentru a asigura producția prevăzută de 5 000 t/an fibre, inclusiv toate produsele necesare fabricării monomerului, comonomerului și solventului de filare, plecînd de la gaz metan, amoniac și aer, și unele produse auxiliare, ca de exemplu acid sulfuric, și altele.

Profilul de fabricație al uzinei, ținînd seamă că trebuie să se parcurgă calea lungă de sinteze de la gaz metan pînă la fibra finită, impune un proces tehnologic de fabricație complicat, realizat în etape într-un număr de 12 secții cu procese tehnologice distincte. Aceste secții sînt grupate în două sectoare principale, și anume :

A. Sectorul monomer de sinteză chimică, în care se obține nitrilul acrilic monomer, comonomerul, solventul de filare, inclusiv produsele intermediare necesare în sinteze : oxigenul, acetilena, acidul cianhidric și altele.

B. Sectorul polimer, în care din monomer și comonomer se produce prin polimerizare, polinitrilacrilul, apoi prin dizolvare în solventul de filare, se obține soluția de filare din care se fabrică fibrele, recuperîndu-se solventul din băile de filare.

Secțiile principale de producție în cadrul profilului de fabricație enunțat, sînt următoarele :

— secția de fabricare a oxigenului ;
— secția de fabricare a acetilenei ;
— secția de fabricare a acidului cianhidric ;
— secția de fabricare a nitrilului acrilic ;
— secția de fabricare a comonomerului ;
— secțiile I și II de fabricare a produselor intermediare pentru sinteza solventului ;
— secția de fabricare a solventului ;
— secția de polimerizare ;
— secția de dizolvare a polinitrilacrilului ;
— secția de filare și tratare a fibrei ;
— secția de recuperare a solventului.

În stadiul actual al lucrărilor nu se prevede livrarea de produse intermediare în afara uzinei.

5. Procesul tehnologic

Pe scurt, procesul tehnologic al uzinei se caracterizează prin următoarele:

Din aer se separă oxigenul; acesta împreună cu gazul metan se transformă în acetilenă prin procedeul de oxidare parţială, rezultînd ca produs secundar gaze reziduale de sinteză.

Tot din metan, împreună cu amoniac şi aer se produce acid cianhidric. Ca produs secundar rezultă sulfat de amoniu, îngrăşămînt agricol.

Acidul cianhidric şi acetilena, în prezenţa unor soluţii de catalizatori, formează nitrilul acrilic.

Acesta împreună cu comonomerul fabricat tot în uzină, se polimerizează în suspensie apoasă şi se obţine praful de polinitrilacril. Cu ajutorul solventului adoptat se dizolvă polinitrilacrilul, soluţia se trece la filare umedă prin extrudere prin filiere în baia de filare. Cablul de fibre format este spălat, uscat, etirat, aburit, finisat în forma dorită de bandă sau fibră scurtă.

Baia de filare este trecută la recuperarea solventului şi a produselor secundare din baie.

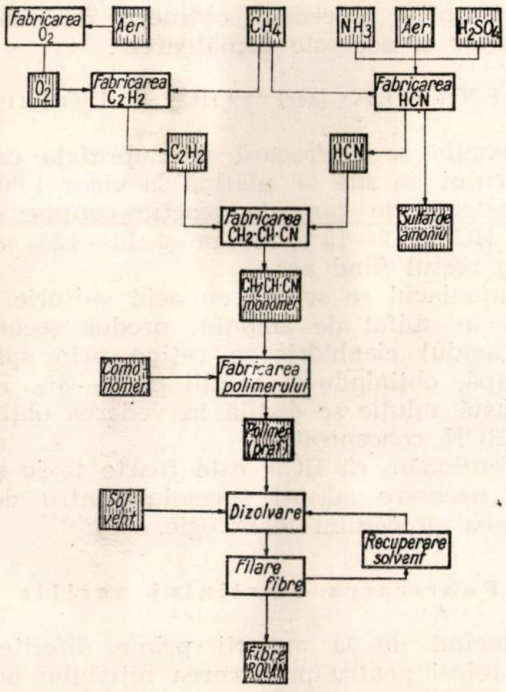


Fig. 4. Schema generală de principiu la fabricarea fibrelor sintetice polinitrilacrilice.

Materiile prime principale necesare realizării proceselor tehnologice, aşa cum rezultă din schema din fig. 4, sînt următoarele: metanul, amoniacul, aerul, acidul sulfuric.

Tehnologia de fabricare a secţiilor principale este prezentată pe scurt în cele ce urmează.

I. Fabricarea oxigenului

Separarea oxigenului din aer se face conform principiului folosirii a două presiuni, pentru obţinerea de 1 000—1 200 Nm^3/h oxigen de 98—98,5%.

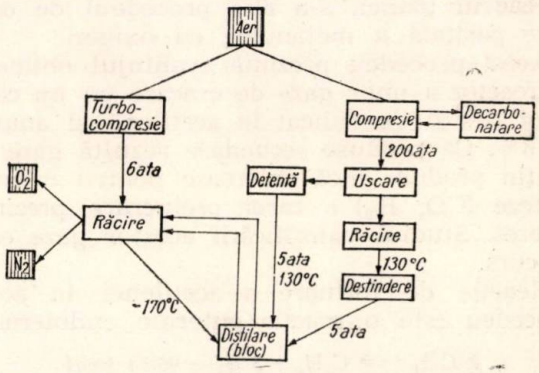


Fig. 5. Schema de principiu a fabricării oxigenului după procedeul cu două presiuni.

Aerul captat de la distanţă este comprimat în turbocompresoare pînă la circa 6 at, dirijat apoi în regeneratoarele blocului de lichefiere unde este răcit. Aici este reţinută umiditatea şi CO_2. Aerul este trecut apoi în coloana de rectificare inferioară.

O altă parte de aer, circa 12% este comprimată într-un compresor cu cinci trepte. Cînd iese de la treapta a II-a, trece în decarbonatoare unde este reţinut CO_2 cu ajutorul soluţiei de hidroxid de sodiu, apoi intră din nou în compresor, unde este comprimat la circa 160 at. De aici intră în separatorul de ulei şi absorberele cu alumină unde este uscat. Înainte de blocul de separare, aerul se împarte în două fluxuri. Circa 60% din aer este trecut în schimbătorul de căldură, unde se răceşte pînă la circa —130°C cu ajutorul azotului rezidual şi se destinde pînă la 6 at şi intră în coloana inferioară a blocului de separare. Circa 40% din aer se trimite la maşina de expansiune cu piston, unde se produce răcirea aerului pînă la circa —130°C prin destinderea lui de la 160 at la 5 at. După aceea, aerul este trecut prin filtre şi intră în blocul coloanei inferioare.

În coloană, aerul este lichefiat şi trecut în filtrele de gresie şi apoi în adsorberele de acetilenă, după care se laminează şi este introdus în partea de mijloc a coloanei superioare.

Oxigenul gazos se evacuează din coloană şi după ce i s-a recuperat frigul în regeneratoare, intră ca produs finit în gazometru, unde presiunea este de 400 mm C. A.

II. Fabricarea acetilenei

Pentru fabricarea acetilenei se aplică astăzi patru metode principale:

1) producerea din carbură de calciu ;
2) producerea prin cracarea metanului în arc voltaic ;
3) producerea din hidrocarburi în cuptoare ceramice ;
4) producerea prin oxidarea parțială a metanului.

Dintre aceste procedee, ținînd seamă de condițiile tehnico-economice cele mai favorabile și de condițiile specifice de cooperare în cadrul uzinei, s-a ales procedeul de oxidare parțială a metanului, cu oxigen.

Acest procedeu prezintă avantajul obținerii în reactor a unor gaze de cracare cu un conținut destul de ridicat în acetilenă și anume 7—8%. Ca produse secundare rezultă gaze ce conțin produse încă valoroase pentru diferite sinteze (CO, H_2) a căror prelucrare prezintă interes. Studiul valorificării acestor gaze este în curs.

Reacția de formare a acetilenei în acest procedeu este o reacție puternic endotermă :

$$2\ CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3\ H_2 - 95{,}54\ kcal$$

care are loc la temperatură ridicată, ce se obține prin oxidarea totală a unei părți a gazului metan. Concomitent cu reacția principală, au loc și alte reacții parțiale și de echilibru, care practic pot fi concretizate în următoarea reacție globală a procedeului de oxidare parțială a metanului pentru obținerea acetilenei :

$$51\ CH_4 + 30_x\ O_2 \rightleftharpoons 8\ C_2H_2 + 3{,}5\ CO_2 + 25{,}5\ CO + \\ + 54\ H_2 + 28\ H_2O + 7\ CH_4 + X\ C$$

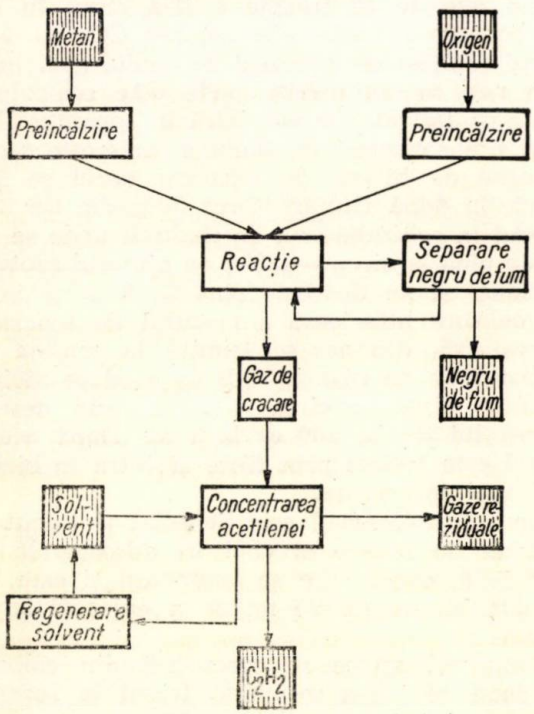


Fig. 6. Schema de principiu la fabricarea acetilenei prin oxidare parțială.

în care X reprezintă o fracție redusă din metan ce se descompune în negru de fum.

Separarea acetilenei din gazele de cracare, respectiv concentrarea ei, se va face folosind un solvent selectiv cu solubilitate bună față de acetilenă, netoxic și cu corosivitate redusă.

Problema negrului de fum urmează a fi rezolvată prin separarea înaintată și arderea acestuia.

Prezentăm în fig. 6 schema principală a fazelor procesului tehnologic.

III. Fabricarea acidului cianhidric

Acidul chianhidric, descoperit în 1782 de Sheele și obținut întîia oară sub formă lichidă în 1811 de Gay Lussac, are astăzi mai multe metode industriale de preparare, dintre care menționăm :

— procedeul obținerii din formamidă ;

— procedeul obținerii din metan, amoniac și aer peste catalizator de platină ;

— procedeul obținerii din metan și amoniac în tuburi ceramice cu catalizator.

Dintre procedeele de mai sus, s-a ales procedeul obținerii din metan, amoniac și aer, ținînd seama că HCN se obține în condiții tehnico-economice favorabile și procedeul a fost verificat în producție în mai multe instalații industriale în funcțiune.

Reacția de bază la formarea acidului cianhidric prin procedeul obținerii din metan, amoniac și aer este următoarea :

$$CH_4 + NH_3 + 1{,}5\ O_2\ (aer) \longrightarrow HCN + 3\ H_2O + 115\ kcal.$$

Reacția se desfășoară pe suprafața catalizatorului de sită de platină la circa 1 000°C. Amestecul de gaze de reacție conține circa 6% HCN, 12—13% metan și 11—12% amoniac, restul fiind aer.

Amoniacul se separă cu acid sulfuric, trecînd în sulfat de amoniu, produs secundar, iar acidul cianhidric se reține prin spălare cu apă, obținîndu-se soluții cu 2—3% HCN. Această soluție se distilă în vederea obținerii de HCN concentrat.

Menționăm că HCN este foarte toxic și că sînt necesare măsuri speciale pentru desfășurarea procesului tehnologic.

IV. Fabricarea nitrilului acrilic

Plecînd de la materii prime diferite, se pot folosi pentru producerea nitrilului acrilic mai multe metode :

a) Din etilenă se obține oxid de etilenă care, prin reacție cu acid cianhidric formează etilen-cianhidrină. Acest produs se transformă — prin eliminare de apă — în nitrilacril :

$$CH_2 = CH_2 + HCN \longrightarrow CH_2OH.CH_2CN \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_2 = CH - CN$$

b) Din lactonitrilul obţinut din acetaldehidă şi acid chianhidric, prin eliminarea de apă se poate obţine nitrilacrilul :

$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3.CHOH.CN \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CH - CN$$

c) Din acetilenă şi acid cianhidric în prezenţă de catalizatori se obţine nitrilacril :

$$C_2H_2 + HCN \longrightarrow CH_2 = CH - CN$$

Dintre aceste metode, ţinînd seamă de materia primă principală de care se dispune — gazul metan — din care după cum am arătat anterior, se pot obţine în condiţii economice, atît acetilena, cît şi acidul cianhidric, s-a adoptat procedeul plecînd de la aceste produse, şi anume :

Acetilena în prezenţa unei soluţii acide de clorură de cupru reacţionează cu acidul cianhidric. În această reacţie numai a zecea parte din acetilenă se transformă în nitril acrilic, rezultînd şi produse secundare.

Nitrilacrilul separat din gazele de reacţie formează o soluţie apoasă cu un conţinut de numai circa 2% nitril acrilic, din care se obţine, într-o coloană de antrenare, un amestec azeotrop din nitril acrilic şi apă din care se separă nitrilul acrilic ce se extrage în continuare, pînă se atinge o concentraţie de 99,7%.

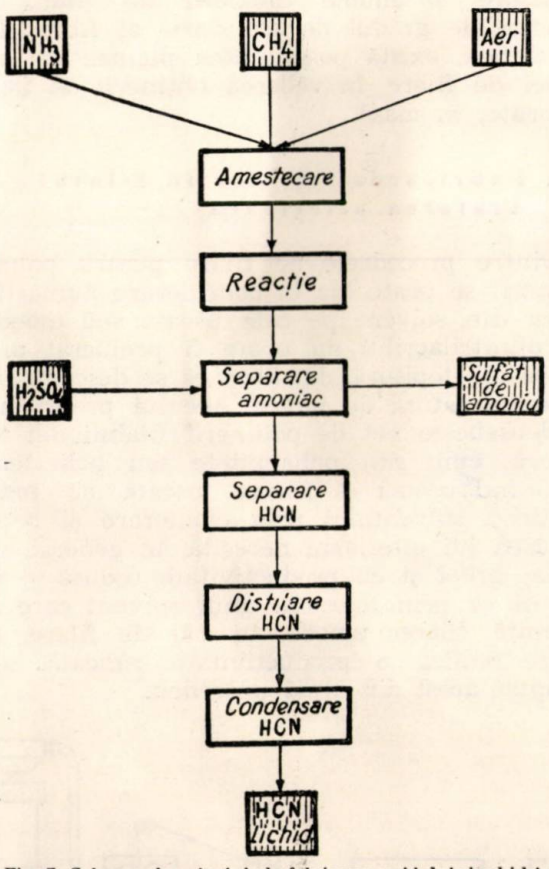


Fig. 7. Schema de principiu la fabricarea acidului cianhidric.

Dintre produsele secundare prezintă importanţă divinilacetilena, care formează un azeotrop cu nitrilul acrilic insolubil în apă şi se separă la distilare. Divinilacetilena este un produs nestabil ce polimerizează uşor şi explodează.

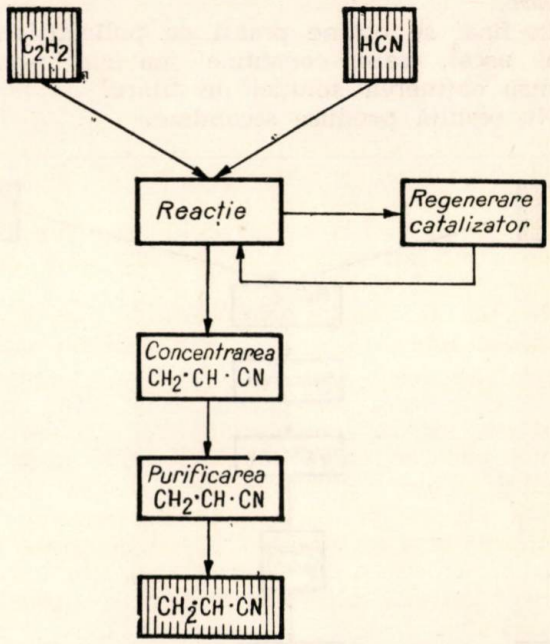


Fig. 8. Schema de principiu la fabricarea nitrilului acrilic.

V. Fabricarea polinitrilacrilului

Materia primă o constituie nitrilul acrilic foarte pur.

Polimerizarea nitrilului monomer şi a unui comonomer se face în suspensie apoasă (apa complet demineralizată) folosind catalizatori de oxido-reducere.

Întrebuinţarea sistemului de cataliză redox permite obţinerea unor viteze mari de polimerizare şi efectuarea polimerizării la temperaturi relativ scăzute.

Greutăţile moleculare necesare pentru fibre sînt de 30 000—70 000, catenele avînd 600—1 400 grupări vinilice.

Greutatea moleculară variază cu temperatura de polimerizare şi cu activitatea sistemelor catalitice. Obţinerea unui polimer omogen este condiţionată de menţinerea constantă a parametrilor reacţiei, toţi factorii trebuind reglaţi precis.

Gradul de puritate al monomerului are o importanţă foarte mare pentru fabricarea unor fibre de calitate şi în această privinţă toate substanţele introduse în reactorul de polimerizare trebuie să corespundă exigenţelor care se cer.

Soluţiile care se introduc în instalaţie pentru polimerizare se dozează cu precizie

la reactorul de polimerizare, în care se menţine constant atît pH-ul, cît şi temperatura.

Suspensia de polimer se spală, se filtrează şi se obţine o turtă cu un conţinut de umiditate remanentă de circa 70%, care trece la uscare.

În final se obţine praful de polinitrilacril alb, uscat, care constituie materia primă pentru obţinerea soluţiei de filare.

Nu rezultă produse secundare.

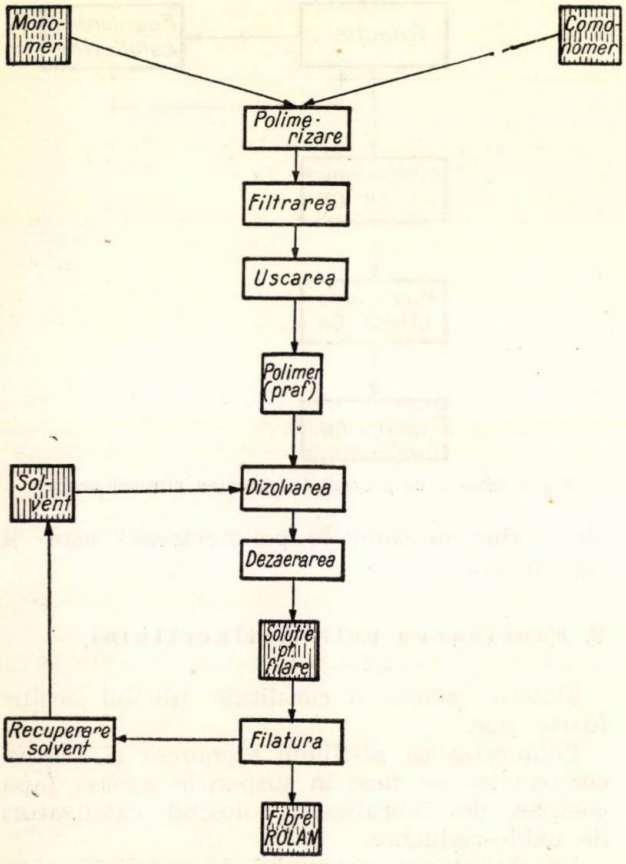


Fig. 9. Schema de principiu pentru obţinerea fibrelor plecînd de la nitrilul acrilic monomer şi un comonomer.

VI. Prepararea soluţiei de filare (dizolvarea)

Dizolvarea polinitrilacrilului a constituit şi mai constituie şi astăzi problema fundamentală a producerii fibrelor polinitrilacrilice. Abia de la adoptarea ca solvent a dimetilformamidei, industria de fibre a putut să ia dezvoltare. Tot de atunci însă, în continuare, se caută solvenţi mai corespunzători.

Dimetilformamida este un solvent relativ scump, cu proprietăţi toxice şi corosive.

Folosirea unui alt solvent decît dimetilformamida, netoxic, economic în filatură şi putînd fi recuperat, relativ simplu de fabricat în cadrul uzinei, constituie caracteristica principală a secţiei de dizolvare şi reprezintă o linie de tehnică nouă în realizarea uzinei de fibre rolan.

Trebuie subliniat că s-a urmărit obţinerea unei soluţii de filare pentru procedeul filării umede, procedeu cu multe avantaje pentru o producţie economică a fibrelor în cantităţi mari, industriale.

Praful de polinitrilacril şi solvent se dozează cu precizie; prin agitare puternică şi malaxare se obţine o pastă vîscoasă, care se diluează pînă cînd se obţine o soluţie conţinînd 10—15% polinitrilacril.

Această soluţie se filtrează, se degazează şi se pregăteşte pentru filare.

În soluţia de filare se introduce agentul de matisare, şi anume bioxidul de titan, în funcţie de gradul de alb dorit al fibrei. De asemenea, există posibilitatea pigmentării soluţiei de filare, în vederea obţinerii de fibre colorate, în masă.

VII. Fabricarea fibrelor în filatură şi tratarea ulterioară

Dintre procedeele de filare pentru polinitrilacril se poate lua în considerare numai filarea din solvent pe cale uscată sau umedă.

Polinitrilacrilul nu poate fi prelucrat prin filare din topitură, dat fiind că se descompune la temperatura de topire. Această proprietate îl deosebeşte net de polimerii filabili din topitură, cum sînt poliamidele sau poliesterii.

Ţinînd seamă că filarea uscată cu îndepărtarea solventului prin evaporare şi recuperarea lui ulterioară necesită, în general, un utilaj greoi şi cu productivitate redusă şi de faptul că prin folosirea unui solvent care să permită filarea umedă, în băi de filare, se poate realiza o productivitate ridicată, s-a adoptat acest din urmă procedeu.

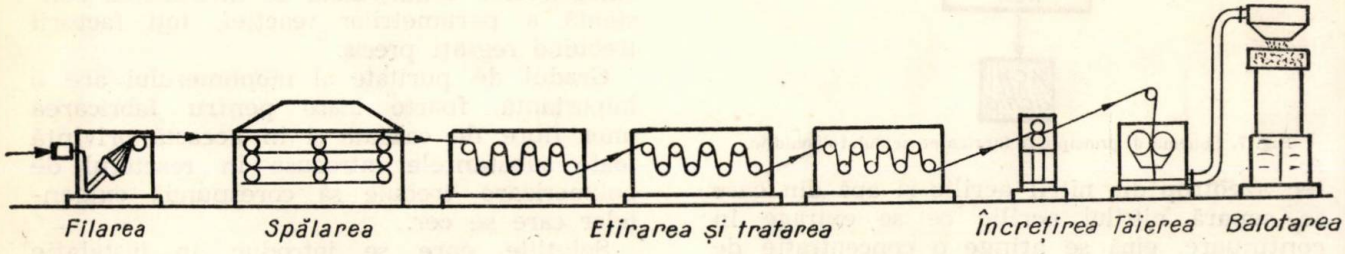


Fig. 10. Schema de principiu a instalaţiei de filare umedă pentru fibre rolan.

Soluţia de filare este dozată cu precizie de pompe de filare cu debit ridicat, care alimentează filiere mari, cu 10 000 orificii. Cablul format este trecut prin baia de filare în care are loc coagularea. Din baie, fasciculele de cabluri sînt conduse sub formă de evantai peste conducătoarele de fir, fiind unite într-un cablu principal şi etirate pe agregatul de etirare. Pe acest agregat se face etirarea uscată pentru orientarea liniară a moleculelor în fibră şi etirarea umedă care desăvîrşeşte această orientare asigurînd totodată evacuarea completă a solventului.

Cablul se trece apoi la tratare cu produse antistatice, la uscarea şi la încreţirea fibrei şi la tăierea la lungimea dorită.

Ţinînd seamă de necesitatea de a livra industriei textile şi benzi continue, care să poată fi introduse direct în filaturile pieptănate, s-a adoptat folosirea unor maşini de formare a benzii (converter).

Pentru a asigura un grad de alb cît mai bun pentru fibrele ce se vor vopsi în culori deschise (pastel) se prevede albirea unei părţi a producţiei de fibre şi benzi.

Tratarea ulterioară a fibrelor va permite şi realizarea unor benzi voluminoase, obţinute din fibre normale şi fibre contractabile.

6. Utilajul instalaţiei

1) Uzina va fi dotată cu utilaje pentru procese tehnologice continue, atît la operaţiile de concentrare, distilare, separare, comune mai multor secţii de fabricaţie, cît şi la operaţiile specifice obţinerii produselor intermediare de fabricaţie şi a nitrilacrilului, cum ar fi de exemplu : polimerizarea nitrilului acrilic, dizolvarea prafului de polinitrilacril, prepararea soluţiei şi altele.

2) La construirea aparatelor s-a impus folosirea în mare măsură a oţelurilor speciale (V2A, V4A şi altele) precum şi a oţelurilor obişnuite, cu protecţie din mase plastice (CPV, cauciuc etc), datorită naturii corosive a substanţelor cu care se lucrează. Unele aparate se vor executa din materiale ceramice, iar altele chiar peste primul strat de protecţie din cauciuc, vor mai primi un strat de plăci ceramice cu chit anticorosiv.

3) Instalaţiile de acid cianhidric, nitrilacrilic, în mod cu totul special şi, în general, toate instalaţiile, cer un montaj şi lucrări de sudură foarte corecte, care să conducă la realizarea unor instalaţii cît mai etanşe.

4) Pentru asigurarea unei atmosfere corespunzătoare unui microclimat admisibil pentru lucru în cadrul secţiei foarte toxice (HCN, ACN şi altele) sînt prevăzute instalaţii de ventilaţie generală a încăperilor pentru regim normal de lucru, precum şi instalaţii pentru cazuri de avarie, care intră în funcţiune automat atunci cînd o anumită valoare a concentraţiei gazelor toxice sub valoarea maximă admisibilă, a fost depăşită.

Instalaţiile electrice sînt de tip special, capsulate contra nocivităţilor, umidităţii şi, la mai multe secţii de fabricaţie, de tip protejat contra pericolului de explozie.

5) Instalaţiilor de automatizare, reglare şi control, li s-a acordat o atenţie foarte mare. Este prevăzută peste tot conducerea de la tabloul de comandă centrală, care permite conducerea şi urmărirea în întregime a operaţiilor tehnologice.

6) Temperaturile, debitele, concentraţiile de gaze, *p*H-ul, densitatea şi alţi parametri sînt măsuraţi, înregistraţi, semnalizaţi, reglaţi automat sau prin comenzi, prin aparate pneumatice electrice şi electronice, conform posibilităţilor actuale înaintate ale tehnicii mondiale.

7) La instalaţiile tehnologice cu toxicitate mare sînt prevăzute în mod special comenzi de la distanţă, o automatizare înaintată şi crearea unei centrale comune de comandă de la distanţă pentru mai multe instalaţii tehnologice.

8) În general, s-a urmărit o gospodărire termo-energetică cît mai raţională, chiar în cadrul instalaţiilor tehnologice, prevăzîndu-se recuperatoare de căldură, de exemplu la instalaţia de producere a acidului cianhidric şi asigurînd astfel indicii de consum energetic cît se poate de scăzuţi.

9) Frigul necesar în cadrul unor secţii tehnologice se realizează cu diferite tipuri de instalaţii frigorifice, în funcţie de parametrii ce trebuie obţinuţi şi de consumul de frig. Astfel, în cadrul uzinei se vor găsi compresoare rotative şi cu piston, folosind ca agenţi de răcire amoniacul, freonul cum şi instalaţii cu ejectoare de vapori.

10) Transportul între secţiile de fabricaţie se face, pentru toate produsele, exclusiv pe conducte, fiind prevăzut în acest scop o estacadă de conducte care va face legătura între toate secţiile şi depozitele.

Pentru depozitarea intermediară a gazelor s-au prevăzut mai multe gazometre de 10 000 m^3, cum şi altele mai mici şi, în unele cazuri, rezervoare de presiune.

11) Dintre depozitele de produse, merită menţionată soluţia adoptată pentru depozitarea nitrilului acrilic, în condiţii bune de prevenire a incendiilor.

7. Construcţiile uzinei

Uzina se realizează prin extinderea incintei uzinei de fibre poliamidice, pe terenul rezervat în acest scop.

Gruparea secţiilor şi amplasarea clădirilor pe teren s-a făcut ţinînd seamă de fluxul tehnologic şi distanţele determinate de considerente de prevenirea incendiilor, urmărindu-se

utilizarea cît mai rațională a terenului. Trebuie menționat că s-a avut în vedere posibilitatea extinderii construcțiilor, în scopul măririi în viitor a capacității de producție a uzinei.

Secțiile sectorului monomer cuprind în majoritate instalații în aer liber, la care construcțiile propriu-zise constau din platforme și schelete de beton armat. Planșee metalice completează la anumite paliere construcția, asigurînd condiții bune pentru montaj, precum și mobilitate în realizarea unor reamplasări și completări de utilaje ce pot apărea ca necesare la punerea în funcțiune sau ulterior.

Construcții care să îmbrace instalațiile și să creeze condițiile necesare pentru executarea unor operații în încăperi închise sînt necesare numai în sectorul polimer și filatură.

În general, sistemele constructive proiect au simplificat problemele de ventilație, au redus volumul construcțiilor, au creat condiții de realizare a uzinei.

Lucrările de montaj al agregatelor și instalațiilor tehnologice, inclusiv cele pentru rețelele exterioare pe estacade sau subterane, instalațiile de ventilație, electrice, de automatizare și control, reprezintă circa 75% din valoarea totală a lucrărilor de construcție a uzinei. Această cotă importantă ce revine montajului instalațiilor caracterizează construcțiile specifice industriei chimice de sinteză, realizate în baza unor soluții de proiectare la nivelul tehnicii mondiale.

Lucrările de construcție a uzinei ce se vor desfășura într-o perioadă relativ scurtă vor conduce la realizarea unei uzine moderne, care va aduce contribuția sa la construcția socialismului din țara noastră.

FIBRE SINTETICE PE BAZĂ DE ALCOOL POLIVINILIC

Ing. Alexandru Lupu
Candidat în științe tehnice

Rezultatul eforturilor depuse în sfertul de veac care s-a scurs de la apariția fibrelor sintetice s-a concretizat, din punct de vedere industrial, prin producerea în tonaj mare a celor trei tipuri de fibre sintetice consacrate, ale căror proprietăți sînt unanim recunoscute: fibre poliamidice, polinitrilacrilice și poliesterice. Eficacitatea economică definitiv stabilită a producției acestor tipuri de fibre sintetice a avut, printre altele, consecința apariției tendinței de a verifica posibilitatea de utilizare în domeniul fibrelor sintetice a multor polimeri sintetici filabili. În acest sens, menționăm polimerii carbocvaternari fluorurați, policarbonații, poliformaldehida, polipropilena izotactică și alcoolul polivinilic. Datorită investițiilor mari realizate în industria fibrelor poliamidice, polinitrilacrilice și poliesterice, a cunoașterii tehnologiei de fabricație cît și a proprietăților acestor fibre, în perioada actuală, în care s-a depășit etapa de început și de senzațional, este foarte anevoios ca o fibră sintetică nouă să-și croiască drum în lumea industrială.

Pentru ca o fibră sintetică nouă să fie industrializată, trebuie să se demonstreze avantajele pe care le prezintă față de fibrele deja fabricate, din punct de vedere tehnico-economic, al proprietăților și al condițiilor de prelucrare industrială.

Cum se explică, plecînd de la aceste considerații, interesul crescînd manifestat în ultimul timp față de fibrele din alcool polivinilic, atît în străinătate cît și în țară, unde studiul acestor fibre constituie o problemă importantă de cercetare, alături de fibrele poliesterice?

Interesul față de fibrele din alcool polivinilic se explică în primul rînd prin faptul că industrializarea acestei fibre permite să se rezolve favorabil, pe baza unei sinteze chimice relativ comode, problema materiei prime pentru industria textilă de bumbac.

Alcoolul polivinilic, sintetizat cu mulți ani în urmă s-a utilizat în industria fibrelor sintetice numai de la o dată relativ recentă, cînd chimiștii japonezi au reușit să rezolve probleme dificile legate de necesitatea insolubilizării în apă a fibrelor din alcool polivinilic.

În urma acestor rezultate, industria japoneză, singura care produce actualmente pe scară largă aceste fibre, cunoscute sub denumirea comercială Vinylon sau Kuralon, a crescut vertiginos, așa după cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

PRODUCȚIA JAPONEZĂ DE FIBRE DIN ALCOOL POLIVINILIC

Anul	Producția, t
1950	352
1953	3 897
1956	10 721
1957	14 730
1962*)	40 000

*) Producție estimativă.

Producţia de fibre din alcool polivinilic din 1957 reprezintă 30% din producţia totală de fibre sintetice a Japoniei. Trebuie menţionat că producţia a crescut îndeosebi pe seama măririi capacităţii uzinelor existente, atingîndu-se în unele uzine producţii pînă la 20 t/24 ore, care încă nu sînt considerate ca maxime.

Datorită creşterii vertiginoase a producţiei şi a raţionalizării tehnologiei, preţul de cost al acestor fibre a scăzut, acestea fiind în prezent cele mai ieftine fibre sintetice. Preţul de cost reprezintă circa 50% faţă de cel al fibrelor poliamidice, polinitrilacrilice şi poliesterice, aşa cum rezultă din tabela 2, în care aceste fibre sînt considerate ca avînd preţul de cost aproximativ 100.

Tabela 2

PREŢUL DE COST COMPARATIV PENTRU DIFERITE FIBRE TEXTILE

Fibre din:	Preţ comparativ
Poliamide	100
Nitril poliacrilic	100
Poliesteri	100
Alcool polivinilic	45
Acetat de celuloză	25
Viscoză	25
Bumbac	23
Lînă	95

Preţul de cost scăzut este unul dintre avantajele acestei fibre sintetice şi a contribuit în mod hotărîtor la creşterea interesului pentru industrializarea fibrelor din alcool polivinilic. Posibilitatea unei noi scăderi a preţului de cost nu este de loc exclusă, avînd în vedere că pot fi prevăzute noi raţionalizări ale tehnologiei şi construcţiei utilajelor, cît şi mărirea capacităţii unităţilor industriale.

1. Alcoolul polivinilic

Baza de materii prime pentru alcoolul polivinilic o constituie metanul, clorura de sodiu şi sulful. În fig. 1 este reprezentat circuitul

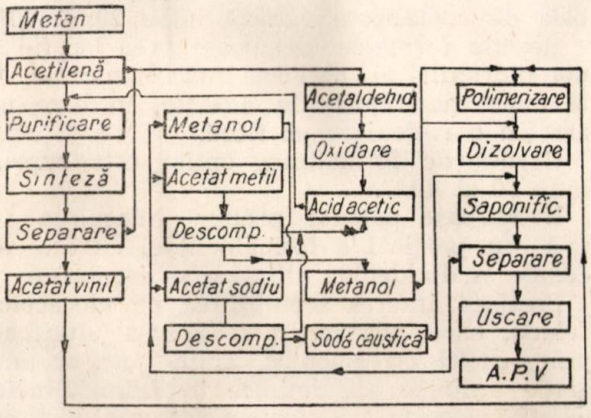


Fig. 1. Producerea alcoolului polivinilic.

producţiei într-o întreprindere integrată de alcool polivinilic pe bază de metan. O astfel de întreprindere cuprinde instalaţii de oxidare parţială a metanului la acetilenă, de sinteză a acidului acetic din acetilenă, şi a acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic, de polimerizare a acetatului de vinil şi de saponificare a acetatului de polivinil la alcool polivinilic.

Schematic, reacţiile elementare care conduc la obţinerea alcoolului polivinilic sînt următoarele :

$$2\,CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2 \quad (1)$$

$$HC \equiv CH + H_2O \longrightarrow [H_2C{=}CHOH] \longrightarrow CH_3{-}CHO \quad (2)$$

$$CH_3{-}CHO + O \longrightarrow CH_3COOH \quad (3)$$

$$CH \equiv CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2{=}CHOCOCH_3 \quad (4)$$

$$n CH_2{=}CHOCOCH_3 \longrightarrow [-CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}]_n \quad (5)$$

$$[-CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}]_n \longrightarrow [-CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}]_n + n CH_3COOH \quad (6)$$

Realizarea tehnică a polimerizării acetatului de vinil se poate efectua prin oricare dintre procedeele cunoscute. În cazul preparării acetatului de polivinil în vederea sintezei alcoolului polivinilic, este mai indicat ca polimerizarea acetatului de vinil să se realizeze în soluţie de metanol.

O influenţă considerabilă asupra calităţii fibrelor o are gradul de polimerizare şi uniformitatea gradului de polimerizare a alcoolului polivinilic. De aceea, polimerizarea acetatului de vinil trebuie astfel condusă încît să se obţină din polimerul rezultat un alcool polivinilic cu grad de polimerizare constant, cuprins între limitele 1 200—2 500. Trebuie să se ţină seamă că polimerizarea acetatului de vinil este adesea însoţită de reacţii secundare de transfer de lanţ prin intermediul atomului de hidrogen al grupei acetil, ceea ce duce la obţinerea de acetat de polivinil tridimensional. Legătura tridimensională se saponifică şi ea în operaţia de saponificare, fiind o legătură esterică. Aceasta influenţează desigur asupra modificării gradului de polimerizare mediu al alcoolului polivinilic obţinut

$$-CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-} \longrightarrow -CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-} \longrightarrow -CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}{-}}{\underset{|}{CH}}{-} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{\text{Saponificare}} -CH{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}CH_2{-}COOH + -CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}$$

Saponificarea practicată industrial este o alcooliză alcalină şi trebuie să conducă la

obținerea unui alcool polivinilic cu grad de saponificare mai mare ca 99%, deoarece grupele acetil remanente provoacă dificultăți prin degradarea fibrelor la termofixare. De asemenea, spălarea alcoolului polivinilic trebuie efectuată cu multă atenție, astfel ca acesta să fie aproape complet lipsit de acetat de sodiu, ce se formează în cursul saponificării. Conținutul în acetat de sodiu nu trebuie să depășească 0,5%.

Un procedeu de saponificare a acetatului de polivinil curent utilizat, folosește metilatul de sodiu drept catalizator în concentrație de 5%. Reacția durează 6—8 ore la 20—30°C.

Prețul de cost al alcoolului polivinilic este în funcție în mare măsură de randamentul față de acetilenă și de gradul de recuperare a substanțelor ajutătoare, utilizate și rezultate din reacții secundare la saponificare: acid acetic, alcool metilic și hidroxid de sodiu.

De aceea, practic, saponificarea acetatului de polivinil trebuie caracterizată printr-o circulație în circuit închis a acestor substanțe. Aceasta presupune saponificarea acetatului de metil ce rezultă și separarea acidului acetic, a alcoolului metilic și a acetatului de metil nesaponificat. Fracționarea acestor compuși organici este dificilă și numai rezolvarea ei poate conduce la obținerea unui alcool polivinilic cu preț de cost convenabil.

2. Fibre sintetice pe bază de alcool polivinilic

În fig. 2 este redată succesiunea operațiilor tehnologice de fabricare a fibrelor din alcool polivinilic.

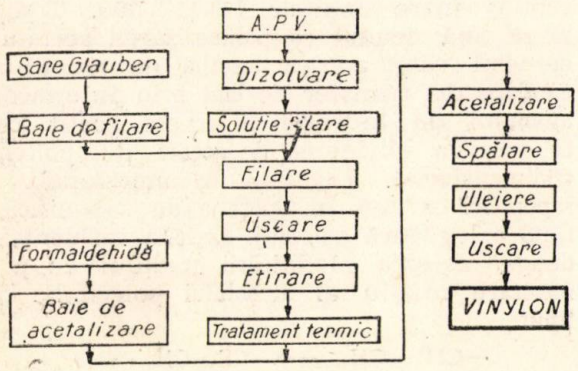


Fig. 2. Producerea fibrelor din alcool polivinilic.

Solubilitatea alcoolului polivinilic în apă prezintă marele avantaj al posibilității utilizării apei ca solvent în prepararea soluțiilor de filare. Concentrația polimerului în soluția de filare este 14—18%.

După filtrare și dezaerare, soluțiile pot fi filate.

Filarea alcoolului polivinilic poate fi realizată principial atît prin metoda umedă, cît și prin cea uscată. În prezent este mai cunoscută și mai utilizată filarea umedă, deoarece industrial se fabrică aproape exclusiv fibre prin filare umedă. Baia de coagulare este formată din soluții saturate de săruri de sodiu și amoniu; sînt de preferat sulfații.

După o etirare de 80—100%, fibrele din alcool polivinilic sînt supuse uscării, iar apoi termostabilizate.

Termostabilizarea este operația cheie care influențează întregul proces de fabricație și proprietățile fibrelor rezultate.

Ca o consecință a termostabilizării, cristalinitatea fibrelor crește de la 30% la 70%, ceea ce are drept efect scăderea contracției și solubilității lor în apă.

Așa cum rezultă din tabela 3, efectul termofixării este funcție de temperatura la care se realizează.

Tabela 3

Temperatura de termofixare, °C	Contracția fibrelor în apă, în %, la temperatura:					
	45°C	55°C	65°C	75°C	85°C	95°C
130	1,47	9,23	34,4	61,4	64,2	70,5
145	1,89	5,94	22,9	51,7	65,1	69,7
160	0,45	1,34	6,69	24,6	50,4	61,1
170	0,00	0,00	4,18	12,2	45,8	63,3
180	0,00	0,00	2,31	5,5	36,2	65,9
190	0,00	0,00	0,90	2,3	7,7	50,1
200	0,00	0,00	0,99	1,98	3,43	8,8
210	0,00	0,00	0,92	0,44	1,40	2,23

Operația următoare — acetalizarea — are drept scop blocarea unei părți a hidroxililor alcoolului polivinilic. Datorită creșterii cristalinității fibrelor și apariției unor legături puternice de hidrogen între macromolecule în timpul termofixării, acetalizarea se realizează numai la suprafața fibrelor și în zonele mai puțin cristaline sau amorfe. În condiții neschimbate, gradul de acetalizare este funcție de parametrii termostabilizării.

Industrial se utilizează drept agent de acetalizare formaldehida. Acetalizarea se realizează în prezența acidului sulfuric drept catalizator, la temperaturi între 60 și 75°C, timp de 30—40 min. Concentrația formaldehidei în baia de acetalizare variază între 20 și 40%.

Reacția formaldehidei poate avea loc fie cu doi hidroxili ai aceleiași macromolecule, fie ai unor macromolecule diferite, în care caz are loc o reticulare pe fibră.

Gradul de formalizare optim este cuprins între 30 și 40%.

Numeroase patente propun înlocuirea totală sau parțială a formaldehidei cu alte aldehide și dialdehide alifatice și aromatice.

Prezintă interes acetalizarea cu cloracetaldehida, care permite introducerea ulterioară prin reacții cu amoniac, amine etc. a unor grupe aminice sau iminice în fibră. Bineînțeles că aceasta are efecte pozitive asupra capacității de colorare a fibrelor, care deși

conţin un număr însemnat de oxidrili liberi, se colorează greu cu unii coloranţi, datorită cristalinităţii înaintate. De asemenea, prezintă interes utilizarea unor aldehide cu greutate moleculară mare, care are drept consecinţă îmbunătăţirea elasticităţii fibrelor.

Tehnologia fabricării fibrelor din alcool polivinilic descrisă mai sus este relativ simplă şi necesită investiţii mai mici decît industria fibrelor de viscoză.

3. Proprietăţi şi domenii de utilizare

În tabela 4 sînt indicate proprietăţile mai importante ale fibrelor Kuralon.

Tabela 4

PROPRIETĂŢILE FIBRELOR KURALON

Proprietăţi	1/3 den. lucios tenacitate mare	1,4 den mat ondulat	3 den vopsit în masă	6 den vopsit în masă
Tenacitate în stare uscată, g/d	6,7—7,0	3,5—6,0	4,0—4,4	3,0—3,3
Tenacitate în stare umedă, g/d	5,4—5,9	4,4—4,8	3,2—3,7	2,6—2,9
Tenacitatea nodului în stare uscată, g/d	4,2—5,3	3,5—4,0	2,4—2,6	2,0—2,3
Alungire în stare uscată, %	13—16	16—21	20—25	22—26
Alungire în stare umedă, %	15—18	17—21	22—27	23—28
Revenire elastică, %	70—73	60—65	70—75	70—75
Efort de întindere	108 000—113 000	97 000—89 000	65 000—71 000	48 000—53 000
Rigiditate, g/d	42—48	28—32	16—20	12—14
Capacitate g/cm den/cm	0,47—0,52	0,49—0,56	0,45—0,48	0,40—0,43
Modulul Young, kg/mm²	900—1 200	450—550	550—600	300—350
Energia de impuls erg/cm³ 10^{-8}	18	11—12	9—9	9
Greutate specifică	1,26~1,30	1,26~1,30	1,26~1,30	1,26~1,30
Repriza (absorbţie), %	4,5—5,0	4,5—5,0	4,5—5,0	4,5—5,0
Absorbţia apei	12% la 100% U. R_1 (retenţia totală 30%)			
Efectul temperaturii	10% contracţie la 216°C se topeşte la 232°C Se îngălbeneşte puţin la 221°C			
Efectul îmbătrînirii	Virtual niciunul			
Efectul luminii solare	Se reduce puţin rezistenţa la întindere după o perioadă lungă de expunere			
Efectul acizilor	Rezistenţă bună la acizi minerali fierbinţi sau concentraţi; cauzează gonflare şi contracţie			
Efectul alcalilor	Rezistenţă bună			
Efectul substanţelor chimice	În general rezistenţă bună			
Efectul solvenţilor	Nu este atacat de solvenţi obişnuiţi			
Coloranţi utilizaţi	Direcţi, premetalizaţi, naftol sulf de cadă.			

Proprietăţile fibrelor Kuralon variază în limite foarte largi, funcţie de sortiment şi domenii de utilizare, de exemplu rezistenţa la rupere variază între 2 şi 10 g/den.

În general, aceste fibre sînt caracterizate printr-o rezistenţă foarte mare, ceea ce rezultă şi din fig. 3, unde sînt redate valorile rezistenţei la rupere pentru cele mai importante fibre naturale şi chimice.

Rezistenţa la rupere în stare umedă, raportată la rezistenţa la rupere în stare uscată, este mai mare la fibrele din alcool polivinilic decît la cele de viscoză şi, cu toate că este mai mică decît a celorlalte fibre, totuşi nu afectează proprietăţile generale ale fibrei.

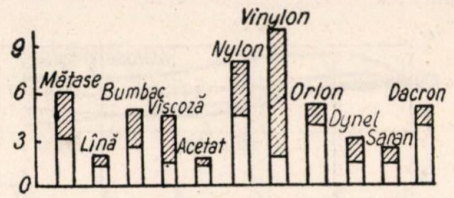


Fig. 3. Rezistenţa la rupere a fibrelor textile.

Rezistenţa la frecare a fibrelor din alcool polivinilic este mai mică decît a celor poliamidice, este însă mult mai mare decît a fibrelor naturale: de 3—5 ori mai mare ca a bumbacului şi de 5—20 ori mai mare ca a lînii.

În comparaţie cu alte fibre, fibrele din alcool polivinilic au o elasticitate mai mică, dar şi aceasta mai mare decît a fibrelor de viscoză.

Greutatea lor specifică de 1,26 este mai mică decît a lînii, a bumbacului şi a viscozei.

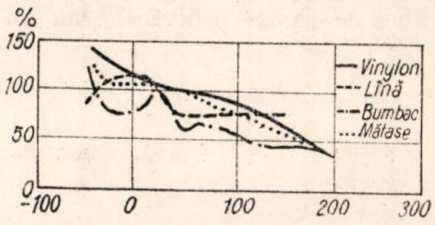


Fig. 4. Rezistenţa la rupere în stare umedă raportată la cea uscată a fibrelor textile.

În producţia fibrelor din alcool polivinilic s-au întîmpinat dificultăţi mari din cauza stabilităţii lor reduse faţă de apă la temperaturi mai ridicate. În aceste condiţii, fibrele aveau tendinţă mare de contracţie. Termostabilizarea şi acetalizarea, care se utilizează în prezent, au condus la obţinerea unor fibre din alcool polivinilic, care după o fierbere îndelungată în apă la 100°C, prezintă o contracţie de numai 2%. Prin încălzirea fibrelor la 150°C, proprietăţile fizico-mecanice practic nu se modifică, aşa cum rezultă din fig. 5.

Fibrele din alcool polivinilic a căror constituţie chimică este modificată în urma formalizării (devine un copolimer al alcoolului polivinilic şi vinilformalului) mai conţin peste 50% din hidroxilii liberi, neacetilizaţi. Din această cauză, aceste fibre posedă afinitate faţă de coloranţii substantivi, acizi şi de cuvă.

Dar numărul de hidroxili liberi din zonele amorfe fiind redus, deoarece hidroxilii din aceste zone se acetalizează cu precădere,

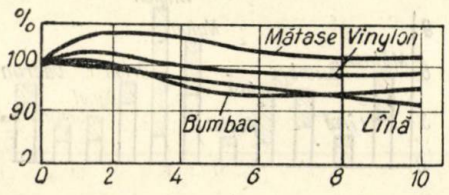


Fig. 5. Modificarea rezistenței la rupere după încălzire la 150°C a fibrelor textile.

vopsirea în tonuri mai închise cu acești coloranți este dificilă.

Din punct de vedere al sortimentului și domeniilor de utilizare, fibrele din alcool polivinilic se impun îndeosebi ca fibre sintetice înlocuitoare de bumbac. Din aceste fibre se produce lenjerie de corp, poplin, gabardină, stofe pentru uniforme școlare și militare, țesături pentru haine de protecție, fie în amestec cu 50% bumbac sau celofibră, fie din fibre de alcool polivinilic 100%. Acest sortiment este departe de a fi epuizat toate posibilitățile și el se va extinde cu siguranță.

Articolele de larg consum fabricate din fibre de alcool polivinilic au un tușeu plăcut și o durată de exploatare mai mare ca a lînii și bumbacului.

Fibrele din alcool polivinilic se utilizează și în scopuri tehnice, ca: plase de pescuit, odgoane, filtre în industria chimică, filțuri pentru industria hîrtiei etc.

În tabela 5 sînt redate caracteristicile odgoanelor din fibre de alcool polivinilic și ale celor din sfoară de Manila.

Tabela 5

CARACTERISTICILE ODGOANELOR

Diametrul, mm	Greutatea a 200 m în pound		Rezistența la rupere maximă, kg	
	A P V	Manila	A P V	Manila
0	17,6	20,7	650	470
10	27,2	32,4	970	720
16	69,3	82,9	2,440	1,720
20	108,0	129,0	3,880	2.61
26	183,8	219,0	6,080	4,240
30	243,6	291,0	8,000	5,540

Din analiza critică a problemelor tehnico-economice legate de fabricația acestor fibre, a proprietăților și domeniilor lor de utilizare, rezultă că aceste fibre vor reuși în scurt timp să posede un loc stabil, de sine stătător în lumea fibrelor sintetice.

INDUSTRIA DE COLORANȚI DIN R. P. R. ȘI PROBLEMA VOPSIRII FIBRELOR SINTETICE

Ing. C. Călin și ing. S. Rosenberg

Laboratorul Central Coloristic al M. I. P. C.

Consumul crescînd de fibre sintetice în R.P.R. a pus industria de coloranți în fața problemei de a găsi produse care asigură vopsiri și imprimări rezistente pe aceste materiale.

La alegerea sortimentelor respective de coloranți s-a avut în vedere baza disponibilă de produse intermediare și caracterul diferit al fibrelor sintetice față de fibrele naturale.

Fibrele sintetice au un caracter hidrofob și nu dispun de un număr mare de grupe funcționale, capabile de a reacționa cu coloranți obișnuiți. Din cauza structurii lor compacte, difuzia colorantului din exteriorul spre interiorul fibrei este îngreuiată.

Din aceste motive, coloranții aplicați pe fibre sintetice vopsesc după un mecanism diferit într-un anumit grad și se vor manifesta pe suprafața materialului textil, altfel decît pe fibrele naturale și artificiale. Modul în care se manifestă colorantul aflat pe fibră determină rezistența vopsirilor.

Din cauza modului de legare diferit al coloranților cu fibra sintetică, rezistențele observate nu vor fi identice cu cele observate pe fibrele naturale și artificiale. Caracterul legăturii colorant-fibră determină ca, pe lîngă rezistențele obișnuite: lumină, spălat, transpirație, să fie urmărită și comportarea vopsirii față de unii factori specifici, a căror influență se resimte mai ales pe aceste materiale textile.

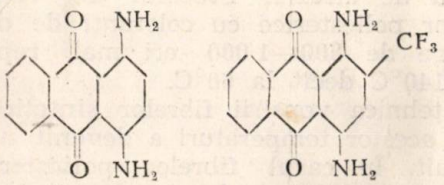
Astfel, la alegerea sortimentelor de coloranți pentru fibre sintetice, se urmărește comportarea produselor la sublimare. Din cauza structurii compacte a materialului

textil, coloranţii aleşi pentru aceste scopuri au un volum mai redus, o greutate moleculară mai mică şi tensiune de vapori mai mare.

În cazurile unde legarea moleculei de colorant cu fibra este mai slabă decît pe fibrele naturale, unde intervin, de exemplu, numai punţi de hidrogen, tendinţa de sublimare se poate manifesta printr-o rezistenţă scăzută a ţesăturii vopsite sau imprimate, la înmagazinare.

Tendinţa de sublimare a colorantului intervine şi la unele operaţii de finisare a ţesăturii vopsite din fibre sintetice. În decursul acestor operaţii de finisare, materialul vopsit are de suportat şi unele tratamente la temperaturi ridicate. Coloranţii aleşi pentru vopsirea fibrelor sintetice nu trebuie să manifeste o tendinţă de migrare în decursul acestor operaţii de finisare.

În unele regiuni industriale s-a observat că materialele textile din fibre sintetice, vopsite cu anumiţi coloranţi, de altfel rezistenţi, îşi schimbă nuanţa în aer. S-a demonstrat că în aceste cazuri atmosfera conţine urme de oxizi de azot, proveniţi din arderea unor combustibili industriali. Schimbarea de nuanţă este provocată de o reacţie chimică. Se presupune că această reacţie ar fi o reacţie de diazotare. Gradul de umiditate al fibrei influenţează mersul reacţiei. Acest fenomen este cunoscut şi la fibra de acetat; cu creşterea hidrofobiei fibrei, vopsirile devin mai rezistente. Fenomenul se întîlneşte mai ales la coloranţii ce conţin în moleculă grupe aminice primare. Prin alchilarea grupei aminice sau prin introducerea unor grupe electronegative în poziţia orto, se îmbunătăţeşte rezistenţa faţă de gazele de ardere din atmosferă :



La prezentarea sortimentelor de coloranţi fabricaţi în R.P.R. destinaţi vopsirii fibrelor sintetice, vom avea în vedere mecanismul de vopsire specific fiecărei clase. Am accentuat la începutul acestui articol diferenţa structurală a acestor fibre faţă de materialul textil natural. În mod deosebit se resimte structura compactă a fibrelor sintetice sub aspectul dificultăţilor de vopsire. S. P. Mateeva şi colaboratorii au demonstrat, de exemplu, că fibrele polinitrilacrilice imediat după filare şi spălare, manifestă afinitate pentru coloranţii anionici. După uscare se poate elimina o parte din colorantul fixat prin spălare. Cu cît temperatura de uscare este mai ridicată, cu cît gradul de cristalizare a fibrei este mai mare, cu atît creşte cantitatea de colorant care poate fi îndepărtată la spălarea ulterioară. După uscare, fibrele polinitrilacrilice nu manifestă o afinitate deosebită pentru coloranţii anionici.

Coloranţi „Reliton"

Aceste produse aparţin clasei de coloranţi aşa-zişi „de dispersie". Domeniul lor de aplicare este larg. Ei vopsesc în măsură mai mare sau mai mică toate fibrele sintetice. La lărgirea sortimentului se va avea în vedere posibilitatea de adaptare a produselor pentru anumite fibre.

În cazul coloranţilor de dispersie, legarea moleculei de colorant de fibră este explicată de majoritatea autorilor prin crearea punţilor de hidrogen. Se poate considera că legătura de hidrogen intervine între auxocromul colorantului şi grupa amidică a fibrelor poliamidice sau grupa carbonilică sau esterică a fibrelor poliesterice de tip terilenă. Nucleele aromatice ale acestei fibre manifestă o tendinţă de activare a grupelor carbonilice. În cazul fibrelor polinitrilacrilice se poate admite că grupa nitrilică activează grupele —CH— din vecinătate.

Molecula colorantului este adsorbită în stare nedisociată. Menţionăm părerea unor autori care presupun că aceşti coloranţi se găsesc pe fibrele sintetice într-o stare de soluţie solidă. Această părere nu contravine celor afirmate mai sus. Legea repartiţiei a lui Henry este respectată în cazul vopsirii cu coloranţi de dispersie. În cazul unui amestec de coloranţi, fiecare colorant se adsoarbe la valoarea lui de saturaţie, indiferent de prezenţa coloranţilor celorlalţi. Din acest motiv, se obţin nuanţe mai închise prin vopsire cu amestecuri de coloranţi.

Coloranţii de dispersie reprezintă suspensii fine ale unor produse greu solubile în apă. Solubilitatea redusă a acestor coloranţi este provocată de următorii substituenţi : $—NH_2$, —OH, $—NH(CH_2CH_2OH)$, $—N(CH_2CH_2OH)_2$. Dispersia acestor produse se obţine, în general, prin metode mecanice în prezenţa unor produse tensioactive. Agenţii de dispersie prin formarea unui film la suprafaţa particulelor de colorant menţin starea de dispersie şi evită aglomerarea produselor. Ei uşurează, de asemenea, trecerea colorantului în porţiuni reduse în soluţia apoasă. Fibra nu adsoarbe un colorant de dispersie decît din soluţie apoasă. Se presupune că colorantul se adsoarbe monomolecular.

Prin micşorarea numărului de grupe hidrofile în molecula colorantului se micşorează şi concentraţia colorantului fixat pe fibră în cursul vopsirii. Prin mărirea excesivă a acestor grupe se observă, de asemenea, o descreş-

tere a gradului de epuizare a soluţiilor de vopsit, datorită creşterii hidrofiliei colorantului.

Astfel, la Laboratorul Central Coloristic al M.I.P.C. s-au observat următoarele grade de epuizare la vopsirea fibrelor poliesterice, lucrînd cu soluţii de concentraţie 1/200 mol colorant la litru de soluţie (tabela 1).

Tabela 1

Colorantul	Culoarea	Epuizare, %
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NH_2$	oranj	77,4
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	roşu	67,8
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(C_2H_5)(CH_2CH_2OH)$	roşu	69,9
$O_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_2CH_2OH)_2$	roşu	31,6
$O_2C-C_6H_4-N=N-C_6H_3(CH_3)-N(CH_2CH_2OH)_2$	roşu	39,5

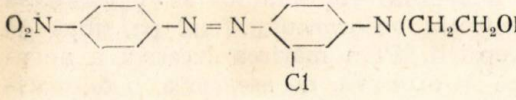
Condiţiile de lucru au fost următoarele :

Concentraţia soluţiei de colorant	1/200 mol la litru ;
Raport de flotă	1 : 50 ;
Temperatura	98°C ;
Durata	90 min ;
Concentraţia salicilatului de metil folosit ca accelerator	10 g/l.

Epuizarea colorantului de dispersie depinde în mare măsură şi de difuzia spre interior a colorantului, fixat la început pe pereţii exteriori ai fibrei.

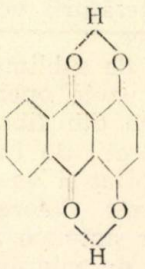
După ce, în primele momente ale vopsirii, suprafaţa exterioară a fibrei îşi saturează poziţiile respective cu molecule de colorant, procesul vopsirii este întrerupt. Pe măsură ce colorantul difuzează spre interiorul fibrei şi eliberează suprafaţa exterioară, începe din nou legarea altor molecule de colorant. Coeficientul de difuzie al colorantului determină deci viteza vopsirii. Înaintarea colorantului spre interiorul fibrei este în funcţie şi de viteza redizolvării moleculei de colorant, a migrării lui în soluţia aflată în interiorul canalelor foarte fine ale fibrei şi refixării lui pe fibră. Cu cît un colorant va manifesta mai mult o capacitate de a forma legături de hidrogen, cu cît molecula colorantului va fi mai mare, cu atît va fi mai greoaie difuzia colorantului în fibră. Bineînţeles că posibilitatea de adaptare a unui colorant pentru un anumit material textil sintetic va depinde şi de structura cristalină a fibrei.

Să luăm ca exemplu colorantul „C. I. Roşu dispers 7" :

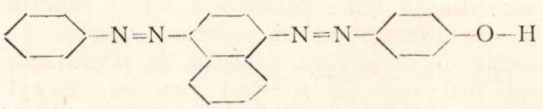


Prin grupele hidroxil, acest colorant se manifestă ca electroacceptor. Legătura între fibra poliesterică şi colorant este mai strînsă. Difuzia colorantului va fi astfel îngreuiată.

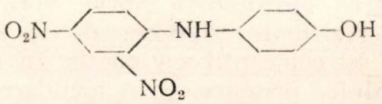
Dacă se micşorează mobilitatea grupelor hidroxil, se măreşte coeficientul de difuzie. De exemplu, în cazul chinizarinei se observă, din cauza chelatizării grupei hidroxi, un coeficient de difuzie ridicat :



Mobilitatea grupei hidroxi poate fi micşorată şi prin efectul electromer al unei grupe azo în poziţie para. Colorantul „Galben Reliton R" migrează, de asemenea bine, din cauza grupei — NH — în poziţia para faţă de grupa hidroxi :



C. I. „Portocaliu Dispers 13".



„Galben Reliton R"

Procesul de vopsire poate fi intensificat prin ridicarea temperaturii, care măreşte coeficientul de difuzie. Procesul de vopsire al fibrelor poliesterice cu coloranţi de dispersie decurge de 800—1 000 ori mai repede la 130—140°C decît la 60°C.

În tehnica vopsirii fibrelor sintetice, aplicarea acestor temperaturi a devenit un lucru obişnuit. În cazul fibrelor poliesterice, în condiţii obişnuite de lucru, nu se obţin vopsiri intense.

Cînd nu există o instalaţie corespunzătoare pentru executarea procesului de vopsire în mediu apos, la aceste temperaturi se utilizează produse ajutătoare, denumite acceleratori de vopsire. Mecanismul activităţii lor este încă discutat. Acţiunea acestor acceleratori poate fi explicată printr-o plastifiere a fibrei sintetice. Energia de activare la difuzia colorantului este micşorată în aceste cazuri.

Faţă de avantajul unei tehnologii mai simple, folosirea multor acceleratori provoacă anumite neajunsuri. Eliminerea completă a resturilor de acceleratori de pe fibră este

grea. Urmele care rămîn pot provoca o scădere a rezistenţei la lumină. Produsele folosite pot avea efecte toxice sau pot provoca vopsiri neuniforme. Produsele cele mai importante folosite ca acceleratori sînt : fenol, *m*-crezol, *p*-fenilfenol, *o*-fenilfenol, acid salicilic, acid benzoic, clorbenzen, rezorcină.

Industria noastră de coloranţi recomandă un produs care, în condiţii specifice, asigură vopsiri închise, uniforme, nu este toxic şi nu influenţează, în general, rezistenţa la lumină: salicilatul de metil.

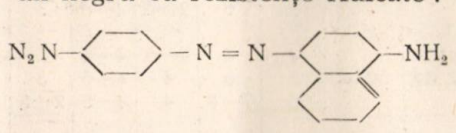
Coloranţii „Reliton" asigură pe fibrele poliamidice vopsiri deosebit de uniforme. Nefiind legaţi ionic, nu marchează neregularităţile de natură chimică ale fibrei, respectiv variaţia cantităţii de grupe aminice terminale. La temperaturi mai ridicate, coloranţii „Reliton" asigură şi acoperirea diferenţelor de natură fizică ale fibrei. Rezistenţele sînt corespunzătoare, mai ales la lumină. Pentru articole lavabile, rezistenţa la spălat nu este suficientă în nuanţe închise.

Pentru fibrele polinitrilacrilice şi poliesterice sortimentele de coloranţi sînt încă în formare.

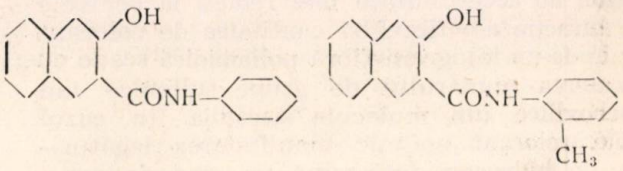
Fibrele poliesterice, care se vopsesc mai greu din cauza difuziei lente, manifestă rezistenţe superioare la tratamente umede. Structura compactă a fibrei diminuează eliminarea colorantului din interior.

Coloranţi „Relitazol" şi coloranţi azoici care se formează pe fibră

Colorantul „Negru Relitazol STN" vopseşte fibrele poliamidice ca un colorant obişnuit de dispersie. Grupele aminice primare permit diazotarea pe fibră a acestui colorant. Prin cuplare ulterioară cu acid beta-oxinaftoic se obţine un negru cu rezistenţe ridicate :

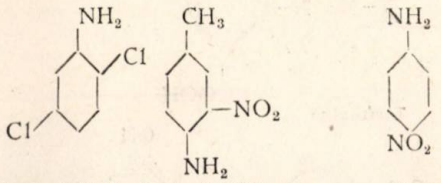


Procedeul de vopsire obişnuit nu este aplicabil pe fibre cu structură mai compactă. Pentru diazotarea fibrei poliesterice vopsită cu „Negru Relitazol STN" trebuie să se ridice temperatura pînă la 85—95°C. La această temperatură diazo-compusul format se descompune. Descompunerea se poate evita dacă, pe lîngă colorantul diazotabil, se află pe fibră şi componenta de cuplare. Dacă se diazotează în aceste condiţii, la 85—95°C, viteza de cuplare va fi mai mare decît viteza de descompunere a diazoderivatului. Acidul beta-oxinaftoic poate fi înlocuit cu Azonaftol A. În acest caz se vor obţine vopsiri şi mai rezistente la tratamente termice. Se poate folosi, de asemenea, Azonaftol OT :



Azonaftol A Azonaftol OT

Există o serie de amine primare diazotabile, adaptabile acestui procedeu, care se comportă la vopsire ca un colorant de dispersie. Astfel sînt :



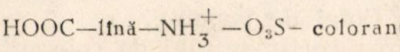
Azobază DCA Azobază NAT *p* - nitranilina

Se ştie că pe bumbac, coloranţii azoici care se formează pe fibră, au rezistenţă scăzută la frecare. În cazul fibrelor sintetice, rezistenţa la frecare este foarte bună. Rezultatele sînt mai slabe dacă se întrebuinţează o amină cu caracter puternic bazic, care la vopsirea în dispersie, poate forma un precipitat cu acidul beta-oxinaftoic, aflat în aceeaşi baie de vopsire. Vopsind în două băi consecutive sau înlocuind componenta azoică cu o amidă se poate evita acest neajuns.

La diazotare poate interveni o reacţie secundară, şi anume : nitrozarea. Dacă nu se pot evita nitrozările, nuanţele obţinute vor fi mai puţin strălucitoare decît pe bumbac. Aceşti coloranţi se utilizează mai ales pentru nuanţa roşie strălucitoare, bordo, brun, albastru închis şi negru, toate cu rezistenţe superioare.

Coloranţi „Relacid"

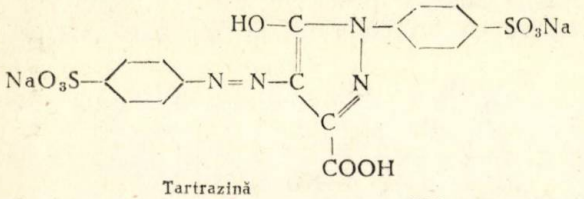
Mecanismul vopsirii fibrelor de relon cu coloranţi acizi este, în general, asemănător cu vopsirea acidă a lînei. Grupele aminice primare terminale determină capacitatea fibrei de a lega coloranţi anionici în mediu acid, prin legături heteropolare de tipul sării. Dovada hotărîtoare a legăturilor ionice la vopsirea acidă a lînii cu coloranţi anionici a fost făcută de P o r a i K o ş i t .



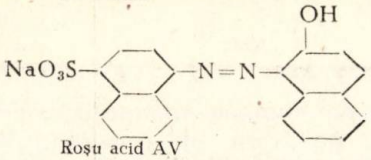
Într-o măsură mai mare sau mai mică, se observă şi formarea unor legături de hidrogen între colorantul anionic şi fibra poliamidică. Echivalentul gram al fibrei poliamidice este mai scăzut decît al lînii şi variază după sortul fibrei. Fibra poliamidică conţine de 10 ori mai puţine locuri reactive decît lîna. Fi-

brele poliamidice vor lega la saturaţie o cantitate mai mică de colorant. Coloranţii polibazici au accesibilitate mai redusă la centrele de atracţie ale fibrei şi cantitatea de colorant fixat de un kilogram fibră poliamidică scade cu creşterea numărului de grupe sulfonice sau carboxilice din molecula acestuia. În cazul unui colorant anionic manifestarea legăturilor de hidrogen determină un grad de saturaţie mult mai ridicat.

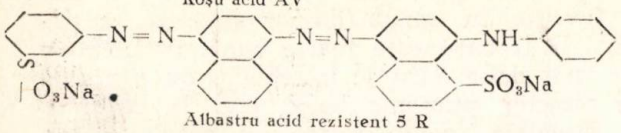
În fig. 1 se dau trei cazuri tipice :



Tartrazină



Roşu acid AV



Albastru acid rezistent 5 R

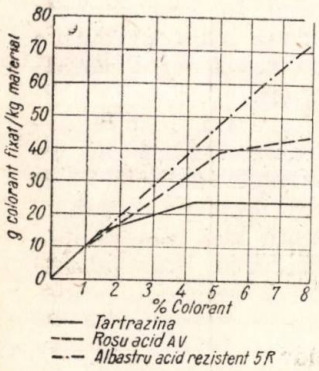


Fig. 1.

Din cauză că fibrele poliamidice leagă la saturaţie o cantitate relativ mică de colorant, obţinerea nuanţelor mai închise este cîteodată dificilă. Într-o soluţie care conţine mai mulţi coloranţi, se va observa la vopsire o competiţie între anionii capabili de legare. Această competiţie determină în unele cazuri un efect de blocare a fibrei, cînd unul din coloranţi ocupă toate grupele reactive ale poliamidei şi nu permite accesul altor anioni la fibră. Deseori, un colorant este capabili de a deplasa de pe fibră un alt produs care se află deja legat pe suprafaţa poliamidei. Factorii care hotărăsc rezultatul acestei competiţii sînt : afinitatea colorantului, coeficientul de difuzie, bazicitatea colorantului şi raportul flotei de vopsire.

La alegerea sortimentului de coloranţi Relacid, s-a căutat a selecţiona, din clasa coloranţilor direcţi şi acizi, acele produse care asigură cele mai bune rezultate pe relon.

Nu este surprinzător că aceste produse aplicate pe bumbac sau lînă se manifestă cu totul diferit decît pe fibrele poliamidice. Se observă diferenţe mai ales la coloranţii direcţi, care nu sînt legaţi decît prin forţe van der Waals pe fibre celulozice. În cazul fibrelor poliamidice, coloranţii direcţi sînt fixaţi mai ales prin legături ionice. Rezistenţele sînt în majoritatea cazurilor superioare.

În tabelele 2 şi 3 se arată comparativ unele rezistenţe ale aceluiaşi colorant pe fibră de bumbac sau lînă şi pe relon. Rezistenţele au fost determinate conform STAS. Rezistenţa la lumină este exprimată în indici de 1—8, unde 8 exprimă rezistenţa cea mai bună, 1 — cea mai slabă. Cifra din mijloc se referă la rezistenţa unei vopsiri de intensitate medie (Standard), cifra superioară la o vopsire de concentraţie 1/3 din intensitatea medie, cifra inferioară la o concentraţie dublă.

Tabela 2

Denumirea colorantului	Nr. C.I.	Rezistenţe					
		Lumină		Apă rece		Spălat 40°C	
		Bumbac	Poliamide	Bumbac	Poliamide	Bumbac	Poliamide
Crisofenină	24895	3—4	5	1	4—5	1	5
		4	6	4—5	5	5	5
		4	7	2	4—5	3—4	5
Portocaliu direct strălucitor	29150	2	5	4	4	4	4
		2—3	5	5	5	5	5
		3	6	3	5	3—4	5
Roşu direct MN	22310	3—4	5	2—3	4—5	3	5
		3—4	6—7	2—3	5	4	5
		4	7	1—2	4—5	2	5
Bordo direct AN	22155	3	3	3	5	3	4—5
		3	5	2	5	4	5
		4	6	2	4—5	2	5
Violet direct R	22570	2—3	5	4—5	4—5	3	4—5
		3—4	6	3	5	4	5
		3—4	6	3	4—3	2—3	4—5
Verde direct A	30295	1	3	4	4	4	4
		2	4	4	4	4	4—5
		3	5	2	4—5	3	4—5
Verde direct închis A	30280	1	4	3—4	4	3	4—5
		2	5	3—4	5	4	5
		3	6	2—3	4—5	3	4—5
Brun direct rezistent LMR	30145	4	4	4—5	4—5	3	4—5
		5	6	4	4—5	5	5
		5	7—8	4	4—5	2—3	5
Brun direct M	22311	1—2	2—3	4	4—5	4	4
		3	4	4	5	5	5
		4	4	2	4—5	3	5
Negru direct rezistent L	27720	4	6	3	5	2	5
				2	5	3—4	5
				1	4—5	2	5

În cazul cînd se indică o singură cifră, rezistenţa a fost determinată în culoarea albastră închis sau neagră.

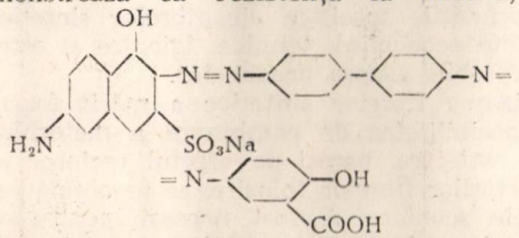
Rezistenţele în mediu umed sînt exprimate într-o scară de la 1 la 5. În acest caz, cifra 5 indică rezistenţa maximă, 1 pe cea minimă. Cifra superioară se referă la schimbarea nuanţei unei mostre supuse încercării, cele-

lalte două cifre exprimă cedarea culorii pe ţesătura nevopsită din acelaşi sort cu cea vopsită, şi respectiv, pe lînă sau bumbac.

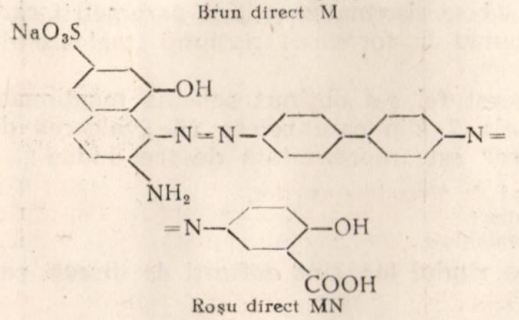
Tabela 3

Denumirea colorantului	Nr. C. I.	Rezistenţe					
		Lumină		Apă rece		Spălat 40°C	
		Lînă	Poliamide	Lînă	Poliamide	Lînă	Poliamide
Tartrazina	19140	3	3	4-5	4—5	4	5
		3—4	3—4	5	4—5	5	5
		3	4	5	5	5	5
Portocaliu acid concentrat	15510	3	3	4—5	3—4	3	4
		4	3—4	3	2	4	5
		5	4—5	3	2	3-4	5
Roşu acid AV	15620	2	2	4	4	3	3
		3	3—4	3	3-4	4	5
		4	5	3	2	3	4
Violet acid 2R		4	3—4	4	3	3—4	4-5
		4—5	4-5	3	3—4	4	5
		5	6	4	2	3	3—4
Albastru acid A	13390	6	5	4—5	4	4	4-5
				4	4	5	4-5
				4-5	3	5	4—5
Brun acid rezistent R	17605	3—4	3—4	5	4 5	4	4-5
		4	4	5	4	5	4—5
		4	5	5	4—5	5	5
Albastru acid rezistent 5R	26360	5	7	4	4-5	3-4	5
				3—4	4	5	4-5
				5	3—4	5	5
Albastru acid rezistent V	26400	5	6	4	4—5	3—4	5
				3-4	4	5	4—5
				4-5	3	4	5
Negru acid rezistent 2A	26370	6	8	4	4—5	3-4	5
				3—4	4-5	5	5
				4—5	3—4	5	5
Negru acid	20470	6	6	5	5	3—4	5
				1—2	2—3	3—4	5
				3	2	2	4—5

Cazul coloranţilor „Roşu direct MN" şi „Brun direct M" este interesant prin faptul că demonstrează că rezistenţa la lumină, de exemplu, depinde de legătura fibră-colorant şi de structura colorantului.



Brun direct M



Roşu direct MN

Coloranţii „Relacid" permit obţinerea unor vopsiri şi imprimări rezistente. Dezavantajul lor este tendinţa de a marca neuniformităţile fibrelor, atît pe cele chimice, cît şi pe cele fizice.

Coloranţi bazici la vopsirea fibrelor polinitrilacrilice

Coloranţii care conţin cromoforul în cation asigură pe toate fibrele vopsiri cu rezistenţe foarte slabe, mai ales la lumină. Ei au fost folosiţi în industria textilă, în ultimul timp, numai în cazuri excepţionale.

Constatarea că aceste produse asigură pe fibrele polinitrilacrilice vopsiri rezistente a fost surprinzătoare. Din acest motiv, coloranţii bazici au cunoscut din nou în ultimul timp o importanţă crescîndă. Existenţa unor grupări reactive pe fibra polinitrilacrilică determină capacitatea acesteia de a lega ionic diferite baze. Unii autori fac o legătură între conţinutul de sulf al fibrelor şi capacitatea grupelor reactive de a fixa cationi prin legături ionice. Existenţa acestor grupe reactive este determinată de folosirea catalizatorilor de polimerizare. Astfel, prin folosirea persulfatului de potasiu, se obţin pe catenele polimerului, grupe sulfonice terminale. Prin folosirea altor catalizatori de polimerizare, se obţin fibre cu alte caracteristici coloristice. Mecanismul vopsirii cu coloranţi bazici decurge în mod practic în trei faze.

La suprafaţa de contact între fibră şi soluţia apoasă, fibra se încarcă negativ. Zetapotenţialul fibrei este determinat de constantele dielectrice diferite ale fibrei şi ale soluţiei apoase. Colorantul se depune, în prima fază, pe suprafaţa materialului textil. În faza a doua, colorantul migrează din exterior spre interiorul fibrei. În faza a treia, colorantul se apropie de locurile reactive ale fibrei şi este legat ionic.

Rezistenţele finale ale vopsirii sînt influenţate de repartiţia colorantului între cele trei faze. Vopsirea fibrelor polinitrilacrilice cu coloranţi bazici se execută la un *p*H în jur de 4, la temperatura de fierbere. Rezultatul final depinde atît de modul de vopsire, cît şi de natura chimică şi fizică a fibrei sintetice. Rezistenţa la lumină este în legătură cu bazicitatea colorantului.

Sortimentul de coloranţi bazici din R.P.R. este restrîns şi se compune din următoarele produse : crisoidină, vezuvină, violet de metil, verde malachit.

Colectivul mulţumeşte tov. ing. P. Goldstein şi cand. în ştiinţe E. Vinea de la I. C. T. pentru sugestiile şi colaborarea acordată în decursul lucrărilor.

VALOAREA ŞI DOMENIILE DE UTILIZARE ALE FIBRELOR SINTETICE

Ing. S. Rădulescu
Aspirant în Ştiinţe Tehnice
Director al Institutului de Cercetări Textile

Dezvoltarea masivă a producţiei mondiale de fibre sintetice în ultimii 7—8 ani a avut şi are consecinţe extrem de importante asupra industriei textile.

Se modifică necontenit procesele tehnologice de prelucrare mecanică şi chimică; apar noi utilaje de mare productivitate, adecvate condiţiilor speciale de lucru cerute de fibrele sintetice; se lărgeşte gama de coloranţi şi produse auxiliare folosite în industria textilă.

Producţia mondială de fibre sintetice a evoluat astfel :

Anul	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957	1958
Producţie, mii t/an	95	120	151	188	253	300	405	423

Şi în ţara noastră, prin hotărîrile partidului şi guvernului se prevede o creştere rapidă a producţiei de fibre sintetice datorită condiţiilor favorabile de materii prime.

Industria noastră textilă, care îşi reorganizează intens tehnologia şi se echipează cu cele mai moderne utilaje de prelucrare, suferă transformări în acelaşi ritm.

Prin condiţiile favorabile de materii prime, următoarele tipuri de fibre prezintă un interes mai mare pentru ţara noastră :

— poliamidice ;
— polinitrilacrilice ;
— poliesterice ;
— alcoolpolivinilice ;
— poliolefinice.

În tabela 1 se dau proprietăţile principalelor fibre sintetice cunoscute astăzi, în comparaţie cu ale fibrelor naturale.

Din analiza acestor proprietăţi putem caracteriza fibrele sintetice în modul următor :

— Greutate specifică în general mai mică decît a fibrelor naturale.
— Capacitate de izolare termică bună.
— Rezistenţă la şifonare bună.
— Rezistenţă la rupere superioară faţă de fibrele naturale.
— Rezistenţă bună la acizi şi baze.
— Rezistenţe bune la acţiunea bacteriilor, moliilor şi insectelor.
— Rezistenţă la intemperii, în general superioară fibrelor naturale.
— Contracţie redusă, după finisare.
— Capacitate de împîslire redusă.
— Higroscopicitate scăzută.
— Necesită în general utilizarea de clase de coloranţi speciali.
— Tehnologie de prelucrare chimică deosebită de a fibrelor naturale.

Caracterizări speciale, pentru cele cinci tipuri de fibră menţionate mai sus, sînt următoarele :

Fibre poliamidice

Rezistenţă la frecare, superioară.
Rezistenţă la îndoiri repetate, superioară.
Tendinţă de piling.
Rezistenţă la lumină scăzută.

Fibre polinitrilacrilice

Rezistenţă deosebită la intemperii.
Voluminozitate mare.
Tendinţă de aplatizare.
Plasticitate mare.

Fibre poliesterice

Rezistenţă la frecare, superioară.
Rezistenţă la îndoiri repetate, superioară.
Stabilitate a formei.
Vopsire greoaie.
Tendinţă de piling.

Fibre alcool polivinilice

Rezistenţă deosebită la acizi şi baze.
Temperaturi de înmuiere joase.
Şifonare mare.

Fibre poliolefinice

Greutate specifică foarte mică.
Nu se pot vopsi decît în masă.
Temperatură joasă de înmuiere.
Rezistenţă la acizi şi baze, foarte bună.

* * *

Folosirea fibrelor sintetice în industria textilă a creat noţiuni noi şi a deschis căile pentru găsirea unor criterii mai juste în aprecierea valorilor de utilizare a produselor textile.

Proprietăţile specifice ale fibrelor sintetice au efecte economice, tehnice, igienice şi estetice deosebite asupra produselor.

Utilizarea fibrelor sintetice a mărit foarte mult posibilitatea de combinare a materiilor prime astfel ca, bazaţi pe efectul reciproc al proprietăţilor fibrelor folosite, să se obţină rezultatele scontate. A fost necesar pentru aceasta să se sistematizeze toţi parametrii care contribuiau la formarea noţiunii „valoare de utilizare".

În acest fel s-a obţinut schema menţionată în tabela 2, din care reiese că „valoarea de utilizare" este reprezentată de trei indici :

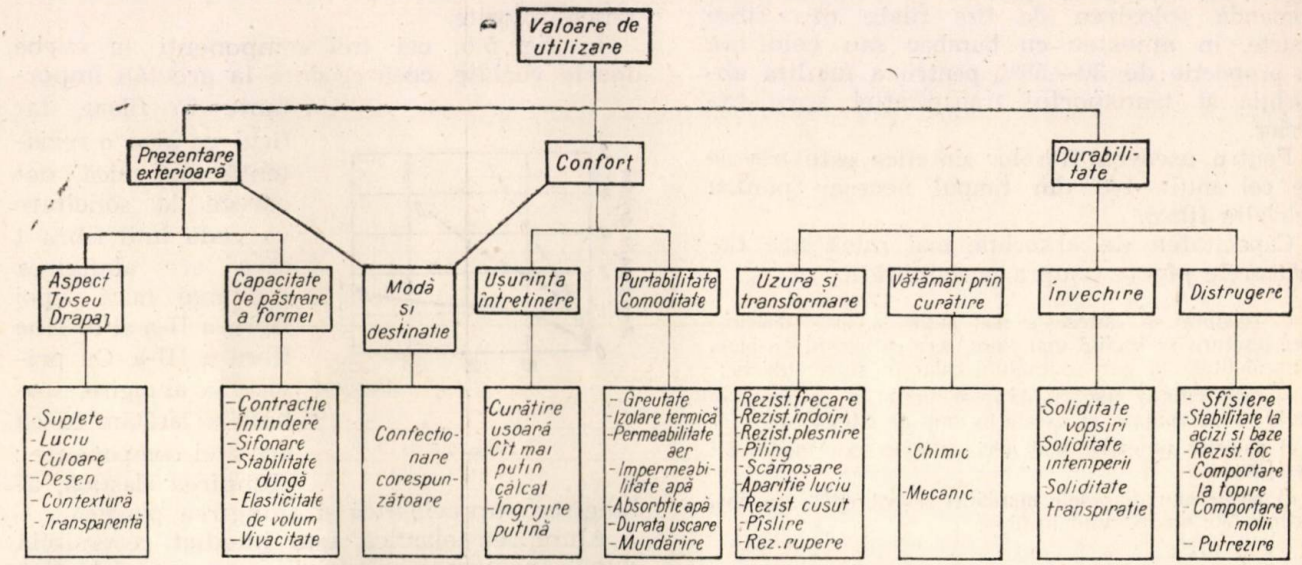
— mod de prezentare exterior,
— confort,
— durabilitate,

care, la rîndul lor, sînt definiţi de diverşi parametri.

PROPRIETĂȚILE PRINCIPALELOR FIBRE TEXTILE

| DENUMIREA PROPRIETĂȚILOR | FIBRE NATURALE | | | FIBRE CHIMICE DIN POLIMERI NATURALI | | |

Tabela 1



În cele ce urmează se va prezenta efectul celor mai importante proprietăți ale fibrelor sintetice, asupra valorii de utilizare a produselor.

Greutatea specifică. Greutatea specifică este unul din cei mai importanți indici care determină comoditatea unui produs. Între o stofă de palton cu greutate de 900 g/m^2 și alta cu 700 g/m^2 este o diferență importantă în ceea ce privește ușurința la purtare (diferența totală în cazul unui palton este de 800 g). Fibrele sintetice dau posibilitatea ușurării produselor ca o consecință a două proprietăți importante :

— greutate specifică mică,
— voluminozitate mare.

Greutatea specifică a fibrelor sintetice este cunoscută. Ea se exprimă prin g/cm^3. Reciproca greutății specifice este volumul specific (voluminozitatea) exprimat în cm^3/g.

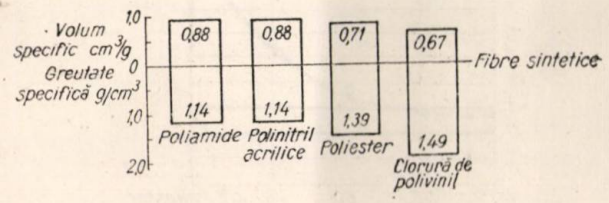


Fig. 1.

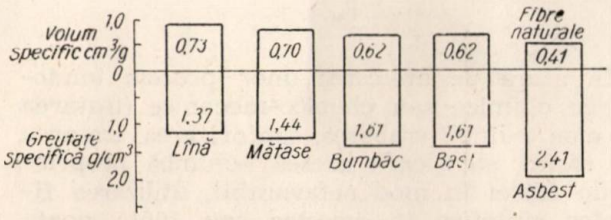


Fig. 2.

Exprimînd grafic aceste proprietăți obținem graficele din figurile 1, 2, 3.

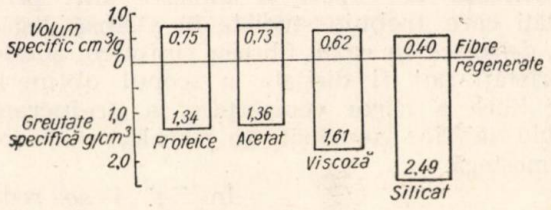


Fig. 3.

Din cele trei grafice se poate vedea că volumul specific al fibrelor sintetice este mai mare. Valorile pentru volumul specific al celor mai importante fibre naturale și fibre obținute pe cale chimică sînt :

— poliamide	0,88 cm^3/g
— polinitrilacrile	0,88 cm^3/g
— acetat	0,73 cm^3/g
— proteice	0,75 cm^3/g
— lînă	0,73 cm^3/g
— poliesteri	0,71 cm^3/g
— mătase	0,70 cm^3/g
— clorură de polivinil	0,67 cm^3/g
— viscoză	0,62 cm^3/g
— bumbac	0,62 cm^3/g
— bast	0,62 cm^3/g

Conținut de umiditate și absorbție. Aceste proprietăți reprezintă valori mici pentru fibrele sintetice.

Reținerea apei, determinată prin centrifugare timp de 10 minute, dă următoarele cifre :

— lînă	54,5 %
— bumbac	37 %
— acetat	21 %
— celofibră	84 %
— polinitrilacrile	10-24 %
— poliamide	10 %
— poliesteri	3 %

Reținerea în procente mici a apei are drept consecință o uscare mai rapidă, mai ales a produselor din fibre sintetice 100%.

Ca dezavantaj, se menționează însă senzația incomodă a rufăriei de corp în timpul căldurilor mari. Din această cauză pentru ru-

făria tricotată, cît şi pentru cea ţesută, se recomandă folosirea de fire filate din fibre scurte, în amestec cu bumbac sau celofibră în proporţie de 30—50% pentru a facilita absorbţia şi transportul transpiraţiei spre exterior.

Pentru uscarea fibrelor sintetice este nevoie de cel mult 1/3 din timpul necesar pentru celelalte fibre.

Capacitatea de absorbţie mai mică are următoarele efecte asupra purtabilităţii :

a) ţesătura se umezeşte mai puţin şi în consecinţă porii ţesăturii se închid mai puţin, ceea ce permite o bună permeabilitate la aer a ţesăturii chiar în stare umedă ;

b) repeziciunea uscării dă posibilitate ca anumite obiecte să fie spălate şi uscate în timp de cîteva ore ;

c) datorită umezirii mai mici, intervin rar modificări ale formei ;

d) petele sau diversele murdăriri se pot spăla cu apă, deoarece ele nu pătrund în fibră.

Rezistenţa la rupere şi alungire sînt proprietăţi care trebuie studiate în strînsă legătură, deoarece în cazul fibrelor sintetice, aceste proprietăţi pot fi dirijate în scopul obţinerii unor fibre a căror comportare la prelucrare trebuie să fie asemănătoare fibrelor cu care se amestecă.

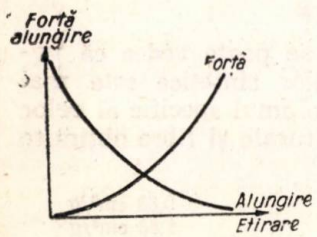


Fig. 4.

În fig. 4 se redă graficul rezistenţei la rupere şi al alungirii în funcţie de etirare.

Se vede clar că, în funcţie de sporirea etirării creşte rezistenţa la rupere, ca o consecinţă a unei mai bune orientări a macromoleculelor. În acelaşi timp însă scade alungirea. Fibrele devin mai fragile, intervin pierderi sporite de materie primă şi vopsiri mai greoaie. În cazul folosirii în amestec a unei asemenea fibre (cu alungire redusă), firul filat va avea o rezistenţă mai mică la rupere, datorită faptului că întreaga solicitare este preluată de fibra cu alungire mai mică.

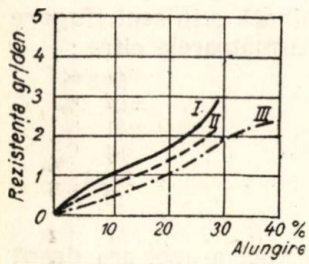


Fig. 5 *a*.

În figurile 5 *a* şi 5 *b* de mai jos se dau schematic curbele alungire-rezistenţă a trei fibre, care fac parte din acelaşi amestec.

În fig. 5 *a*, cei trei componenţi au curbe asemănătoare, ceea ce apare prin gruparea strînsă a acestora. În acest caz, amestecul se va comporta bine în procesul de filare şi firul va avea o rezistenţă la rupere sporită, prin contribuţia rezistenţei mai bune a fibrei sintetice folosite.

În fig 5 *b*, cei trei componenţi au curbe foarte variate, ceea ce duce la greutăţi importante în filare, iar firul va avea o rezistenţă mai mică, deoarece la solicitare va ceda întîi fibra I care are alungirea cea mai mică, apoi fibra a II-a şi în fine fibra a III-a. Cu privire la alungire, trebuie să arătăm că ea are trei componente : alungirea elastică, alungirea supraelastică şi alungirea plastică.

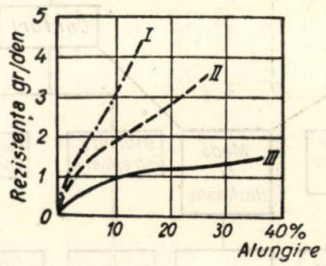


Fig. 5 *b*.

Alungirea elastică este imediat reversibilă după încetarea solicitării, cea supraelastică este reversibilă în timp, iar cea plastică este ireversibilă.

Contracţia este fenomenul care contribuie foarte adesea la devalorizarea unui produs de larg consum prin faptul că dimensiunile obiectului se micşorează ca urmare a curăţirilor casnice şi a călcărilor repetate. Aşa se întîmplă cu ciorapii de lînă pură, cu păturile din spitale şi unităţile speciale, cu confecţiile pentru costume, cu cămăşile confecţionate şi cu alte produse.

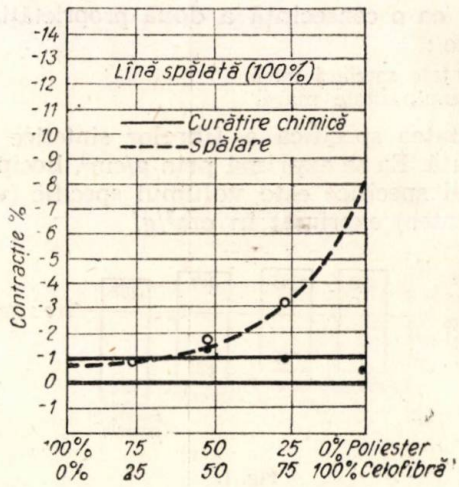


Fig. 6.

În afară de aplicarea unor procese tehnologice chimice sau chimico-mecanice (tratarea cu clor a lînei, crabarea, sanforizarea, tratarea cu răşini etc.) care adesea schimbă proprietăţile fibrei în mod nefavorabil, utilizarea fibrelor sintetice în amestec sau 100% poate influenţa în mod favorabil acest parametru extrem de important pentru valoarea de utilizare a unui produs.

În figurile 6, 7 şi 8 se prezintă cîteva diagrame în care se evidenţiază în ce măsură cele trei fibre sintetice principale influenţează

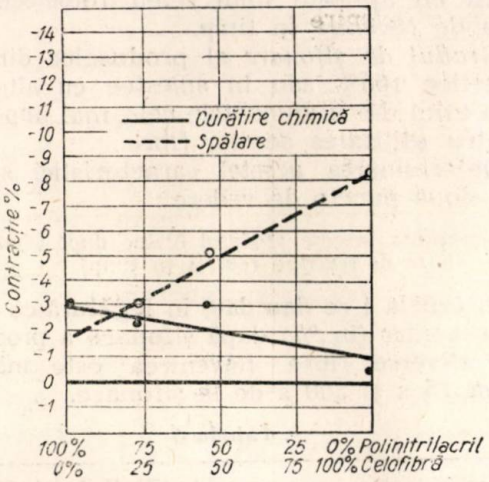


Fig. 7.

contracţia. Menţionăm că ne referim la contracţia care intervine după finisarea produselor.

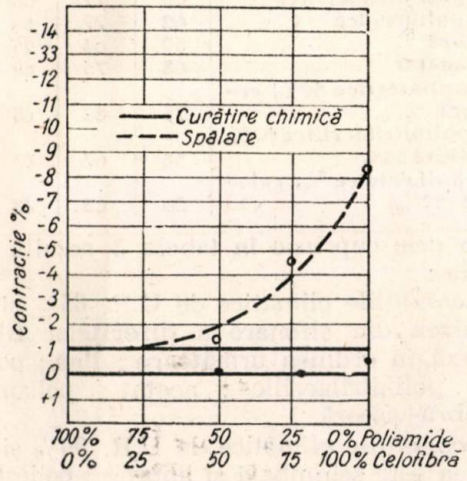


Fig. 8.

Din cele de mai sus rezultă următoarele contracţii după cinci spălări sau cinci curăţiri chimice :

— lîna la curăţire chimică se contractă cu 3%, iar la spălare cu 11,5% ;
— celofibra la curăţire chimică se contractă cu 1%, iar la spălare cu circa 8% ;
— poliamidele (nylon) au o contracţie de aproximativ 1%, atît la spălare cît şi la curăţire chimică ;
— fibrele polinitrilacrilice (orlon) au o contracţie de 3% la curăţire chimică şi 2% la spălare ;
— fibrele poliesterice (dacron) au o contracţie de 1% atît la spălare, cît şi la curăţire chimică ;

Fibrele polinitrilacrilice, amestecate în proporţie de 50% cu lîna, reduc contracţia la 5—6% la spălare, faţă de 11,5% a lînii.

Fibrele poliesterice au o influenţă şi mai mare asupra mărimii contracţiei, reducînd-o la circa 2% în amestec cu 50% lînă.

Utilizarea deci a celor trei fibre sintetice în proporţie de 100% pentru anumite produse sau în amestec reduce simţitor contracţia produselor, le dă o stabilitate dimensională importantă, evitînd deformarea şi scoaterea lor din uz înainte de a fi deteriorate.

Întinderea care poate duce la deformarea produsului are loc în special la acele obiecte care sînt supuse unor solicitări dinamice continue şi deosebit de mari în timpul folosirii. Acest aspect apare, în special, la articolele tehnice cum sînt : sitele de mori, benzile de transport, şnururile şi planglicile pentru antrenarea fuselor, aţele pentru cusut încălţăminte, odgoanele etc.

O deformare, în ceea ce priveşte întinderea a acestor articole în timpul utilizării, ar crea greutăţi deosebite şi asupra procesului de producţie, prin opriri repetate ale utilajului şi prin mărirea costurilor accesoriilor, avînd ca efect scăderea valorii de utilizare.

În general, aceste articole se fabrică numai dintr-o fibră sintetică şi nu din amestecuri cu alte fibre.

La studierea proprietăţii alungire, am văzut că alungirea totală (la o sarcină oarecare) este compusă din alungire elastică, alungire supraelastică şi alungire plastică.

Atunci cînd vom folosi fibre sau fire sintetice în articole tehnice este necesar ca să supunem firele sau uneori produsele finite la etirări suplimentare, făcute la cald. În acest fel se obţine o alungire pînă la 15%, care este considerată în cele mai multe cazuri ca satisfăcătoare, deoarece este reprezentată aproape exclusiv de alungirea elastică.

Etirarea concomitentă cu ridicarea temperaturii are ca scop slăbirea momentană a legăturilor intermoleculare şi regruparea acestora.

Rezistenţa la frecare. Din datele mai recente, rezistenţa la frecare a diferitelor fibre se situează în felul următor, luînd ca bază celofibra viscoză (= 100) :

— celofibra	100
— lîna	300—350
— fibrele polinitrilacrilice	300—350
— bumbacul	600
— fibrele poliesterice	2000—2300
— fibrele poliamidice	6000—6700

Atunci cînd dorim să îmbunătăţim rezistenţa la frecare a unui produs, folosim cele două fibre : poliamidice şi poliesterice. Proporţiile cele mai indicate nu sînt conturate încă, deoarece studiile făcute pînă în prezent ţin seamă de anumite deficienţe ale fibrelor sintetice, care frînează uneori utilizarea lor pe scară mai mare (fenomenul piling în special).

Rezistența la îndoiri repetate este o proprietate importantă a fibrelor. Unele date din literatura tehnică indică următoarele valori :

— fibre poliamidice	300 000 cicli
— fibre poliesterice	200 000 cicli
— fibre polinitrilacrilice	15—25 000 cicli
— lînă	25 000 cicli
— bumbac	35 000 cicli
— celofibră viscoză	3 000 cicli
— fibre acetat	1 500 cicli

Din nou, fibrele poliamidice și poliesterice stau în frunte și folosirea lor în amestec trebuie să ducă la o îmbunătățire substanțială a calității produselor.

Izolarea termică. Capacitatea de izolare termică a produselor în amestec este influențată de fibrele sintetice. Problemele care se pun pentru izolarea corpului omenesc, contra frigului, a căldurii și pentru eliminarea căldurii proprii și a sudorii, sînt destul de complexe.

Coeficientul de conductibilitate termică (K) a diferitelor fibre mai cunoscute nu este prea diferit.

Ceea ce poate modifica însă în măsură foarte importantă conductibilitatea, este umiditatea, deoarece apa are un coeficient de conductibilitate aproximativ de zece ori mai mare decît al principalelor fibre textile.

De aceea, fibrele sintetice care nu absorb apa ci o reținînumai prin higroscopicitate capilară, au un K mai mic în cazul umezirii îmbrăcămintii.

În afară de aceasta, datorită voluminozității mari, țesăturile care conțin fibre sintetice pot izola mai bine corpul omenesc împotriva frigului.

Elasticitatea de volum exprimă capacitatea de revenire a unei cantități de fibre supuse compresiunii după înlăturarea forței de compresiune. Acest parametru este, de asemenea, important pentru acele fibre care urmează să fie folosite în produse de îmbrăcăminte.

Din rezultatele diverselor metode de analiză reiese următoarea ordine a elasticității de comprimare, începînd cu fibrele cele mai voluminoase : polinitrilacrilice-poliesterice-lînă-celofibră-poliamidice. Este deci clar că, folosind fibre polinitrilacrilice sau poliesterice în amestec cu alte fibre, produsul va avea o elasticitate la comprimare mai bună.

Vivacitatea exprimă capacitatea de revenire la forma inițială a unei țesături supusă la deformare fără șifonare. Ea este exprimată în cm/s. Valorile vivacității pentru diferite fibre la (U.R.) 65% umiditate relativă și 20°C este următoarea :

— lînă	82 cm/s
— celofibră	55 cm/s
— polinitrilacrile	48 cm/s
— poliestere	45 cm/s
— poliamide	23 cm/s

Metoda de analiză a vivacității constă în îndoirea la 180° a unei mostre (fără șifonare) peste o baghetă de 3 mm Ø. Se lasă liber un capăt al mostrei și, în timp ce acest capăt caută să revină la forma sa inițială, se măsoară cu ajutorul unui releu fotoelectric viteza de revenire în timp.

Gradul de șifonare al produselor din fibre sintetice 100% sau în amestec cu alte fibre este unul din argumentele cele mai importante pentru utilizarea acestor fibre.

Determinarea acestei caracteristici se face din două puncte de vedere :

— măsura în care produsul revine după șifonare,
— viteza de revenire (durata în timp).

În tabela 1 se dau date în legătură cu gradul de revenire (în %) după șifonare a produselor din diverse fibre. Revenirea este măsurată după 15 s și 300 s de la șifonare.

Tabela 3

Natura materiei prime	La 65% U. R. 20°C, revenire % după 15''	La 65% U. R. 20°C, revenire % după 300''	La 90% U. R și 22°C, revenire % după 15''	La 90% U. R și 22°C, revenire % după 300''
Lînă	82	89	70	82
Fibre poliesterice	82	85	82	85
Fibre polinitrilacrilice	65	77	55	70
Fibre poliamidice	62	72	59	65
Colofibră	50	64	25	38
Fibre acetat	68	75	62	73
Fibre poliesterice 50%, celofibră 50%	75	82	65	75
Fibre polinitrilacrilice 50%, celofibră 50%	58	67	43	59
Fibre poliamidice %, celofibră 50%	56	68	48	61

Din cele cuprinse în tabela 3 rezultă următoarele :

În condițiile climatice de U.R. 65% și 20°C, revenirea din șifonare a diferitelor fibre se situează în ordinea următoare : lînă ; poliesterice ; polinitrilacrilice ; acetat ; poliamidice ; celofibră-viscoză.

În condițiile climatice de U.R. 90% și 22°C, ordinea este schimbată și anume : poliesterice ; lînă ; acetat ; polinitrilacrilice ; poliamidice ; celofibră-viscoză.

Stabilitatea dungii este reprezentată în % printr-un raport între înălțimea dungii, inițial făcute cu mijloace termomecanice și înălțimea rămasă după aplicarea unei acțiuni de desdoire a dungii.

Valorile pentru diferitele fibre sînt următoarele :

Materia primă	La 65% U. R. și 20°C, %	După umezire, %
Lînă	95	3
Fibre polinitrilacrilice	91	77
Fibre poliesterice	97	90
Fibre poliamidice	75	20
Celofibră	58	2
Fibre acetat		

În condiţiile de climă de 65% umiditate relativă, ordinea valorilor este : poliesterice, lînă, polinitrilacrilice — toate trei cu valori foarte apropiate — urmate de poliamdice şi celofibră.

In condiţii de umiditate avansată, ordinea este : poliesteri, polinitrilacrilice (ambele la distanţe mici) urmate de poliamide, lînă, celofibră cu valori extrem de mici.

Pentru amestecuri, valorile sînt următoarele:

	La U.R 65% şi 20°C	După umezire
Polinitrilacrilice 50%, celofibră 50%	78%	40%
Polinitrilacrilice 75%, celofibră 25%	85%	60%
Poliesterice 50%, celofibră 50%	80%	48%
Poliesterice 75%, celofibră 25%	88%	70%

Pentru amestecurile de lînă şi fibre poliesterice şi lînă şi fibre polinitrilacrilice, efectul cel mai corespunzător şi totodată economic, este 55% fibre sintetice şi 45% lînă, valorile situîndu-se în jurul lui 80%.

Pentru obţinerea unor dungi stabile, amestecurile de fibre polinitrilacrilice celofibră şi fibre poliesterice celofibră se fac în proporţie de 75% fibre sintetice şi 25% celofibră.

Fenomenul piling este unul din impedimentele care la ora actuală frînează extinderea amestecurilor între fibrele sintetice şi celelalte fibre. Această deficienţă se prezintă sub forma unor nopeuri greu de înlăturat care se formează pe suprafaţa ţesăturii.

Pilingul nu este specific numai fibrelor sintetice, el apare şi la ţesăturile de lînă din fire cu torsiune redusă, la ţesături de celofibră şi chiar la bumbac. Nopeurile au însă proprietatea ca în timpul purtării să se elimine singure prin frecare, legătura lor cu ţesătura sau tricotul fiind mai slabă.

Rezistenţa redusă a celofibrei şi a lînei la îndoire duce, în general, la dispariţia nopeului înainte de a se fi produs încîlcirea completă.

Spre deosebire de lînă şi celofibră, la ţesăturile din fibre sintetice şi în special poliamidice, nopeurile prezintă o aderenţă mare cu ţesătura, ceea ce dă un aspect necorespunzător ţesăturii.

Cauzele formării nopeurilor sînt relevate prin rezistenţa deosebit de mare a fibrelor poliamidice la rupere, îndoire şi frecare. Pe de altă parte, suprafaţa netedă a fibrelor şi secţiunea rotundă a acestora favorizează ieşirea lor din suprafaţa ţesăturii, iar elasticitatea şi moliciunea relativ ridicată ale fibrelor poliamidice contribuie, de asemenea, la acest rezultat.

Tendinţa de formare a nopeurilor este mai redusă la fibrele mai groase. Aceasta se datoreşte numărului mai redus de fibre care au posibilitatea să iasă la suprafaţa ţesăturii, cît şi rigidităţii mai mari a acestor fibre mai groase.

O mărire a lungimii fibrelor previne tendinţa de formare a nopeului. Un fir din fibre mai lungi posedă mai puţine capete de fibră, iar fibrele lungi se împletesc mai bine în componenţa firului.

Trebuie evitată folosirea în amestecurile cu fibre sintetice de *lînuri scurte* sau *regenerate,* acestea stimulînd formarea de nopeuri.

Între alte mijloace care se încearcă pentru reducerea fenomenului piling sînt : folosirea de fibre sintetice mai ondulate, folosirea de fibre cu secţiune profilată (în stea) pentru a mări aderenţa cu celelalte fibre, torsionarea mai mare a firelor, pîrlirea ţesăturilor, impregnarea ţesăturilor cu diferite produse chimice şi alte mijloace. Deşi există multe încercări pentru remedierea acestui incovenient, care limitează folosirea fibrelor poliamidice şi a fibrelor poliesterice în amestec cu lîna în sectorul lînii cardate, nu s-a reuşit pînă astăzi să se soluţioneze această problemă.

Nu trebuie totuşi să se tragă de aici concluzii negative pentru viitor, deoarece aceste probleme îşi vor găsi rezolvarea, datorită mijloacelor tehnice care ne stau astăzi la îndemînă.

Împîslirea. Fibrele sintetice nu posedă proprietăţi de împîslire, din care cauză o proporţie mai mare de 30% în amestec cu lîna reduce substanţial capacitatea de împîslire.

Acest lucru poate constitui, pe de o parte, o greutate în fabricaţia postavurilor şi stofelor, pe de altă parte, un avantaj pentru anumite produse care nu trebuie să-şi schimbe dimensiunile şi aspectul structural în urma spălărilor (ciorapi, pături, pulovere etc.).

După capacitatea de împîslire a amestecurilor, fibrele sintetice se gradează astfel : poliamidice, poliesterice, polinitrilacrilice.

Cauzele importante ale reducerii efectului de împîslire a produselor sînt :

— reţinerea scăzută de apă ;
— structura exterioară a fibrei ;
— mediul de împîslire.

Lipsa capacităţii de împîslire limitează consumul de fibre sintetice în postavuri şi produse intens piuate, dar în acelaşi timp reduce contracţia ce survine la confecţionare şi purtare pentru alte produse.

Prin tehnologii speciale de prelucrare (utilizînd fibra polinitrilacrilică cu capacitate de contracţie mărită se poate obţine însă produse care au un coeficient de umplere ca al unor produse piuate, (pături, pulovere, paltoane de femei etc).

Rezistenţa faţă de lumină şi intemperii constituie o deosebită importanţă pentru produsele textile.

Rezistenţa faţă de razele solare, razele ultraviolete, umezeală şi schimbări de temperatură a fibrelor sintetice este superioară tuturor fibrelor naturale cu excepţia celor poliamidice.

Umiditatea aerului, variaţiile de temperatură, intensitatea razelor solare, sînt factori

care se fac simţiţi în diferite feluri de fiecare fibră în parte şi chiar la aceeaşi fibră în funcţie de caracteristicile sale. Astfel, o fibră lucioasă pierde mai puţin din rezistenţă faţă de una matizată.

Deci, rezistenţa mai scăzută faţă de acţiunea directă a razelor solare asupra poliamidelor, le face pe acestea improprii anumitor utilizări.

Rezistenţa la putrezire. Această proprietate este deosebit de interesantă pentru unele produse cu caracter special şi pentru unele articole tehnice sau de ambalaj pentru export.

Ca ordine de rezistenţă la acţiunea de putrezire, fibrele sintetice pot fi clasate astfel : poliesteri, poliamide, polinitrilacrile.

Rezistenţa la molii şi insecte. Rezistenţa deosebită a fibrelor sintetice la atacul moliilor şi insectelor nu are nici o influenţă asupra amestecurilor cu lînă, aceasta fiind distrusă. În consecinţă, aceste amestecuri trebuie tratate cu produse auxiliare contra moliilor, la fel ca acelea din lînă.

* * *

Fibrele sintetice îşi găsesc întrebuinţare foarte mare atît în domeniul produselor de larg consum, cît şi în acela al articolelor textile industriale.

La stabilirea modului lor de întrebuinţare trebuie să se ţină seamă de anumite criterii cu caracter tehnic, comercial şi economic.

Latura tehnică se referă la posibilităţile de prelucrare în condiţii optime, folosind cu pricepere proprietăţile acestor fibre.

Latura comercială se referă la proprietăţile estetice, la proprietăţile mecanice ale produselor, la uşurinţa întreţinerii şi la confortul produselor.

În ceea ce priveşte calităţile estetice, trebuie să avem în vedere faptul că cererea consumatorului este ca produsul să drapeze bine, ceea ce se obţine prin contribuţia proprietăţilor fibrelor folosite, printr-o torsionare convenabilă a firelor, prin alegerea unei contexturi corespunzătoare şi printr-un finisaj adecvat.

De asemenea, se cere ca produsele să revină la volumul lor după ce sînt comprimate, deci să aibă o elasticitate la compresiune corespunzătoare.

Proprietăţile mecanice ale unui produs îi dau acestuia ceea ce în mod curent denumim durabilitate şi care este în funcţie de mai mulţi factori, dintre care cei mai importanţi sînt : rezistenţa la frecare, rezistenţa la sfîşiere şi rezistenţa la rupere.

Prin adăugarea în amestec a unor fibre cu rezistenţe mari la frecare se măreşte rezistenţa produselor şi se prelungeşte durabilitatea lor.

Rezistenţa la rupere şi rezistenţa la sfîşiere sînt şi ele îmbunătăţite atunci cînd folosim fibrele sintetice în diversele produse.

Uşurinţa de întreţinere este foarte importantă pentru cumpărător şi ea se referă, în primul rînd, la stabilitatea dimensională a produselor, la menţinerea dungii sau a pliurilor şi la capacitatea de a reveni după şifonare ; factori foarte importanţi în aprecierea calităţii unui produs, mai ales după ce el a fost curăţit chimic.

Tabela 4

PRODUSE DE UZ PERSONAL ŞI CASNIC

Produsul	Poliamide		Poliesterice		Polinitril-acrilice	
	In stare pură	In amestec cu alte fibre	In stare pură	In amestec cu alte fibre	In stare pură	In amestec cu alte fibre
1	2	3	4	5	6	7
Lenjerie femei	+	+	+	—	+	+
Lenjerie bărbătească	+	+	+	+	+	+
Ciorapi femei	+	—	—	—	—	—
Ciorapi copii şi bărbaţi	+	+	—	+	—	+
Flanele de corp	—	+	—	+	+	+
Tricotaje exterioare (pulovere)	+	—	—	+	+	+
Treninguri	—	+	—	—	—	—
Postavuri (stofe palton)	—	+	—	—	+	+
Stofe costum	—	+	+	+	+	+
Stofe rochii	+	+	+	+	+	+
Bluze femei	+	+	+	+	+	+
Pijamale	+	+	+	+	+	+
Lenjerie de pat	+	+	—	—	—	—
Feţe de masă	—	+	—	+	—	—
Pături (cuverturi)	—	—	—	—	+	+
Feţe de saltele	+	+	—	—	—	—
Impermeabile	+	+	+	+	—	—
Fulare	+	—	+	+	+	+
Mănuşi	+	—	—	+	—	+
Cravate	+	—	+	—	+	—
Basmale	+	—	+	+	+	+
Jambiere	—	—	—	+	—	+
Haine protecţie	+	+	—	—	+	—
Costume de baie	+	+	—	—	+	+
Furnituri pentru îmbrăcăminte	+	+	—	—	+	—
Dantele şi broderii	+	—	+	—	+	—
Stofe mobile şi decorative	—	+	+	+	+	+
Perdele	—	—	+	—	+	—
Articole de pasmanterie	+	+	+	+	—	—
Covoare	+	+	—	—	—	—
Pluşuri şi blănuri	+	—	+	—	+	—
Aţă de cusut	+	—	+	—	—	—

Stabilitatea dimensională, adică păstrarea dimensiunilor unei ţesături sau ale unei confecţii oarecare (costum, rochie), este o proprietate foarte importantă pentru cumpărător, deoarece ea îi dă siguranţa că obiectul cumpărat nu intră la călcat şi la spălat, astfel ca să-l facă neutilizabil la prima curăţire sau după cîteva spălări.

Cu privire la condiţiile de confort, ne referim nu numai la o confecţie corespunzătoare

dar, în special, la condiţiile igienice care trebuie să facă plăcută purtarea unui produs din fibre sintetice 100% sau în amestec.

O bună permeabilitate la aer şi la vaporii de apă a produsului facilitează corpului schimbul de aer şi evacuarea transpiraţiei vaporizate.

O bună hidrofilie sau hidroscopicitate capilară ajută la absorbirea transpiraţiei corpului.

Capacitatea de izolare termică a produselor pentru iarnă asigură corpul împotriva timpului

Tabela 5

ARTICOLE TEHNICE

Produsul	Poliamide		Poliesterice		Polinitril-acrilice	
	In stare pură	In amestec cu alte fibre	In stare pură	In amestec cu alte fibre	In stare pură	In amestec cu alte fibre
1	2	3	4	5	6	7
Reţele pentru anvelope	+	—	+	—	—	—
Benzi transport	+	+	+	—	—	—
Pînză vele	—	—	+	—	+	—
Plase pescăreşti	+	—	+	—	—	—
Curele transmisie	+	+	+	—	—	—
Pînză filtre	+	—	+	—	+	—
Foi cort prelate	+	—	+	—	+	—
Pînză paraşute	+	—	—	—	—	—
Site mori	+	—	—	—	—	—
Aţă cusut cizmărească	+	—	—	—	—	—
Aţă pescărească	+	—	+	—	—	—
Aţă chirurgicală	+	—	—	—	—	—
Instalaţii electrotehnice	+	—	+	—	+	—
Inserţii furtunuri	+	—	+	—	—	—
Suport textil pentru materiale plastice	+	—	—	—	—	—
Pînză căptuşeală încălţăminte	—	+	—	—	—	—
Fringhii, odgoane	+	—	+	—	—	—
Perii	+	—	—	—	—	—
Feţe încălţăminte	—	—	+	+	—	—
Tapiţerie auto	+	+	+	+	—	—
Pînză legătorie	+	—	—	—	—	—
Articole voiaj	+	+	—	—	—	—
Rucsacuri	—	+	—	—	—	—

rece, iar vara contra căldurii excesive.

Combinarea fibrelor naturale cu cele sintetice şi crearea unor produse numai din fibre sintetice trebuie să se facă ţinînd seamă, aşa cum am arătat, de scopul final al acestei activităţi, care este punerea la dispoziţia populaţiei a unor produse trainice confortabile, care se întreţin uşor, nu se deformează şi, în sfîrşit, care sînt estetice şi convenabile ca preţ.

Avînd în vedere experienţa ţărilor care prelucrează de cîţiva ani aceste fibre şi experienţa obţinută de Institutul de Cercetări Textile din R.P.R., rezultă domeniile de utilizare a fibrelor sintetice arătate în tabelele 4 şi 5.

Fără îndoială că domeniile de utilizare menţionate numai schematic sînt valabile pentru ţările care au experienţă în fabricarea fibrelor sintetice şi vor trebui să fie adaptate la specificul industriei şi nevoilor noastre, atît în ceea ce priveşte proporţia în diferite amestecuri, cît şi în privinţa culorilor şi a desenelor pentru anumite produse.

Din domeniile de utilizare menţionate în cele cîteva tabele anterioare reiese că există posibilităţi nenumărate de a utiliza fibrele sintetice.

În stabilirea concretă a acestor posibilităţi trebuie să ţinem seamă deci, în principal, de următoarele considerente :

— fibrele poliamidice pot fi utilizate, în primul rînd, în acele produse tehnice sau de larg consum, care sînt supuse unor solicitări puternice la frecare, deci la o uzură mare, în nici un caz însă, pentru moment, în produsele de lînă (în afară de postavuri pentru uniforme şi în procente sub 20%) ;

— fibrele polinitrilacrilice se pot folosi în produsele care necesită o rezistenţă deosebită la intemperii, putrezire, şifonare, ca şi în produsele care necesită o voluminozitate deosebită, în special la tricotaje şi ţesături cardate.

— fibrele poliesterice se pot folosi în stofe ca înlocuitor de lînă, deoarece conferă produselor capacitatea de a-şi păstra forma, dunga, pliseurile etc.

În tabela 5 se indică unele amestecuri uzuale, folosite în prezent, între fibrele chimice şi fibrele naturale.

Tabela 6

Amestec	Lînă, %	Bumbac, %	Celofibră viscoză, %	Fibre poliamidice, %	Fibre polinitrilacrilice, %	Fibre poliesterice, %
1	—	15—30	sau 15—30	70—85	—	—
2	85—90	—	—	10—15	—	—
3	—	—	—	20—25	75—90	—
4	—	70	sau 70	30	—	—
5	50	—	35—40	10—15	—	—
6	—	29—30	sau 25—30	—	70—75	—
7	40—50	—	—	—	50—60	—
8	—	—	—	—	50	50
9	25—30	—	20—25	—	50	—
10	25	—	—	—	25	50
11	—	—	25	—	25	50
12	—	—	30	—	70	—
13	—	25—30	sau 25—35	—	—	65—75
14	40—50	—	—	—	—	50—60
15	25	—	25	—	—	50

Amestecurile acestor fibre, prelucrarea lor sub formă de fire, ţesături şi tricoturi, dă naştere unor aspecte noi în tehnologie, cerînd în acelaşi timp inginerilor textilişti o tehnicitate mai ridicată.

POLIPROPILENA PENTRU FIBRE

Ing. Rodica Istrăţoiu

În afară de utilizările în industria electrotehnică, industria chimică şi în industria bunurilor de larg consum, polipropilena izotactică se pretează pentru producerea fibrelor textile, fiind constituită din macromolecule liniare şi având o excepţională regularitate a structurii sterice. Aceste fibre, de un tip special, au proprietăţi remarcabile, printre care sînt de semnalat : densitatea foarte mică, rezistenţa lor la rupere şi înalta cristalinitate.

Fibrele de polipropilenă sînt mai uşoare decît toate celelalte fibre, atît naturale, artificiale cît şi sintetice, fapt care influenţează asupra greutăţii aparente a ţesăturii. Întrucît ţesăturile se vînd în metri şi nu în kilograme, aceasta reprezintă un factor foarte important, deoarece oferă posibilitatea de a obţine un volum mai mare de produse chimice la aceeaşi cantitate de material (tabela 1).

Tabela 1

DENSITATEA DIFERITELOR TIPURI DE FIBRE

Fibra	Densitatea
Fibre de clorură de poliviniliden (Saran)	1,72
Bumbac	1,5 —1,55
Iută, cînepă, in	1,48 – 1,5
Mătase brută	1,33—1,34
Lînă	1,3 —1,32
Fibre de polietilentereftalat	1,38 – 1,39
Fibre de clorură de polivinil	1,35—1,38
Fibre poliamidice	1,14
Fibre de polipropilenă	0,9 —0,92

Cristalinitatea este, de asemenea, una din caracteristicile importante ale fibrelor textile , ea este datorită unei dispoziţii regulate a materiei, asemănătoare cu aceea care se găseşte în metale, cu diferenţa că este limitată la regiuni submicroscopice.

Fibrele organice, atît cele naturale, cît şi cele sintetice sînt constituite din macromolecule avînd lungimi de ordinul de mărime de mii Å , de sute de ori mai mari decît diametrul lor mediu. Aceasta determină posibilitatea de paralelizare într-un efect de etirare longitudinală şi de asociere în fascicule paralele, efectul de cristalizare fiind cu atît mai accentuat cu cît fibrele sînt constituite din grupări regulate din punct de vedere chimic şi steric, care se repetă în mod regulat.

În cazul polimerilor liniari nu se pot vedea cristalele simple la microscopul obişnuit ; se pot vedea mai mult agregatele lor. Fapt caracteristic este că în timp ce la cristalele substanţelor cu greutate moleculară mică, fiecare cristal conţine un foarte mare număr de molecule, cristalele macromoleculelor liniare conţin în general numai părţi de moleculă, astfel că o singură moleculă poate face parte din mai multe cristale. Această proprietate evită ruperile intercristaline şi contribuie la rezistenţa mecanică ridicată a fibrelor orientate.

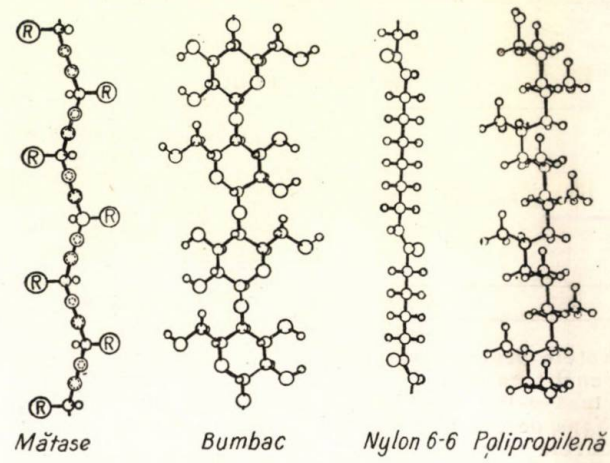


Fig. 1. Confruntare între catenele unor fibre naturale şi sintetice.

Starea de cristalinitate exercită o influenţă decisivă asupra fibrelor textile, cu toate dimensiunile extrem de mici ale cristalelor (fig. 1).

Astfel, fibrele poliamidice (tip Nylon) şi fibrele de polipropilenă sînt constituite din substanţe înalt cristaline conţinînd un număr ridicat de catene pe unitatea de secţiune şi de aceea, prezintă o foarte mare rezistenţă la tracţiune (tabela 2) ; bumbacul posedă o cristalinitate ridicată, iar mătasea o cristalinitate mai scăzută. Fibrele poliacrilonitrilice şi polivinilice sînt cuasi amorfe.

Tabela 2

CARACTERISTICILE UNOR FIBRE ORGANICE

Fibre organice	Cristalinitate, %	Secţiunea catenei cristalului, Å²	Rezistenţă, g/den
Fibre sintetice :			
Polipropilenă izotactică	70—85	33	6 —8
Polipropilenă izotactică tehnică	55—75	33	4,5 – 8
Fibre poliamidice tip Nylon	55—70	17,6	4,5 – 8
Polietilenă presiune joasă	65—85	18,2	2 —6
Polietilenă presiune înaltă	40—60	18,2	1 —2,5
Clorură de polivinil	10	28,6	2,5 – 3,5
Fibre celulozice :			
Ramie	69—71	32,8	3
Bumbac	69—70	32,8	2,6
Mătase viscoză	37—40	32,8	1,8 – 4,5

În tabela 2 sînt prezentate secţiunile catenelor, cristalinitatea şi rezistenţa la tracţiune a unor fibre organice.

În fig. 2 se dă comparativ, la diferite fibre, lungimea maximă capabilă de a susţine propria greutate a fibrei.

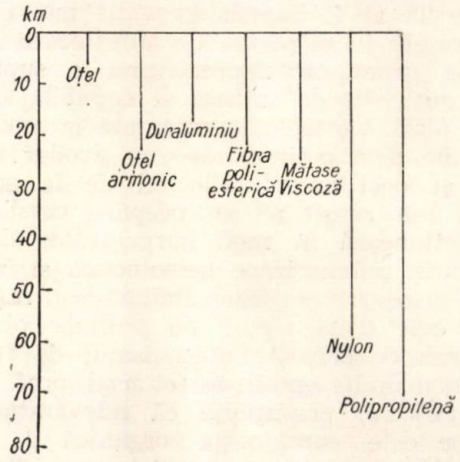


Fig. 2. Lungimea maximă capabilă de a susţine propria greutate a firului.

Fibrele cristaline cu temperatură de fuziune înaltă, posedă în general o rezistenţă la tracţiune remarcabilă, în timp ce fibrele necristaline se deformează ireversibil la temperatura apropiată de cea a tranziţiei sticloase, cînd materialul prezintă oarecare fragilitate. Aceasta este raţiunea pentru care cea mai mare parte a fibrelor sintetice necristaline (de exemplu cele vinilice) nu suportă temperaturi ridicate.

Pentru a obţine produşi cristalini prin procedeele clasice de polimerizare este necesar să se lucreze cu monomeri foarte simetrici. De aceea, mulţi monomeri uşor de procurat, cum ar fi propilena, nu pot fi utilizaţi pentru a produce fibre sintetice textile, prin aceste procedee, în vreme ce producerea de monomeri cu o structură specială (de exemplu diacizii, diamina, lactama, glicolul etc.) folosiţi pentru fibre poliamidice şi poliesterice, necesită pentru sinteza lor o serie de operaţii chimice complexe, care determină un preţ de cost ridicat.

Tabela 3

Monomer	
Propilenă (amestec cu propan)	100
Butenă	150
Stiren	320
Butadienă	400
Acid adipic (pentru Nylon)	650
Etilen-glicol (pentru fibre poliesterice)	573
Acid tereftalic (pentru fibre poliesterice)	650

În valori convenţionale considerăm preţul de cost pentru propilenă = 100.

Prin descoperirea procedeului de polimerizare stereo-specifică, se pot obţine macromolecule liniare, avînd o excepţională regularitate de structură, pornind de la materii prime uşor accesibile şi ieftine. Astfel sînt polietilena, polipropilena izotactică, polivinileterii etc.

În tabela 3 se dau preţurile în valori convenţionale la o serie de monomeri, din care reiese superioritatea polipropilenei faţă de alţi monomeri pentru fibre, şi din acest punct de vedere.

În cele ce urmează se vor arăta caracteristicile principale ale polimerizării stereospecifice.

Polimerizarea stereospecifică

Lucrările lui N a t t a şi c o l a b o r a t o r i i au dovedit că la polimeri există o formă specială de stereoizomerie, în afară de aceea provocată de atomii de carbon asimetrici de la capătul lanţului macromoleculei (neînsemnată) sau a proprietăţilor de izomerie geometrică a radicalului R în monomerul $CH_2 = CHR$, depinzînd numai de configuraţia atomilor de carbon terţiari identici.

Această formă de izomerie poate fi înţeleasă dacă se reprezintă lanţul hidrocarbonat în zig-zag pe un ecran (fig. 3).

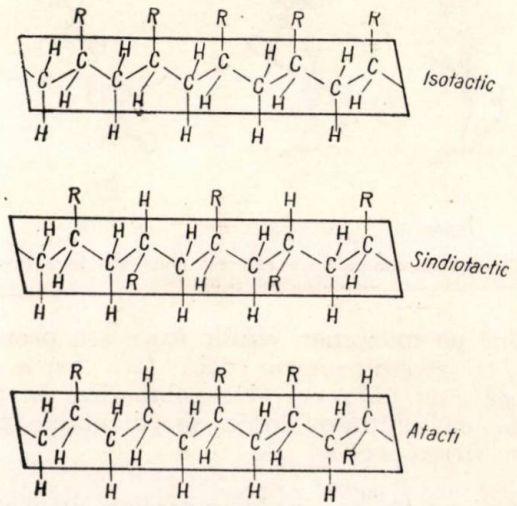


Fig. 3.

Diferitele tipuri de configuraţie a atomilor de carbon terţiar sînt posibile în funcţie de poziţia radicalilor.

Structura *izotactică* este definită prin situarea tuturor grupelor de radicali pe aceeaşi parte a catenei primare (deasupra sau dedesubt). Polimerii izotactici sînt construiţi din resturi de catenă, caracterizate printr-o repartiţie regulată a unităţii monomerice conţinînd atomi de carbon asimetrici, avînd aceeaşi configuraţie sterică.

În structura *sindiotactică*, grupele de radicali alternează deasupra şi dedesubtul catenei principale. Polimerii sindiotactici sînt constituiţi din succesiunea regulată a unei unităţi monomerice avînd din doi în doi atomi de carbon ai catenei cu configuraţie sterică opusă.

În structurile *atactice*, grupele de radicali sînt aranjate neregulat deasupra şi dedesubtul lanţului.

La polimerii izotactici, în stadiul cristalin, catena are o conformaţie în elice. Aceste elice pot să existe în sensul drept sau stîng şi să aibă grupe laterale deasupra sau dedesubt (fig. 4).

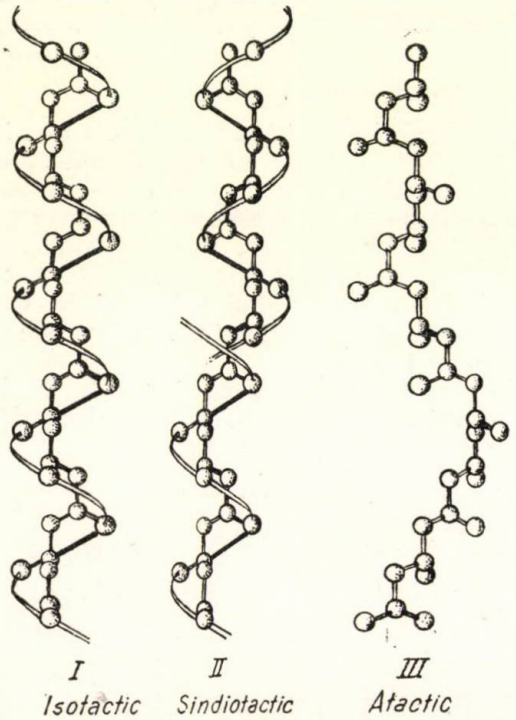


Fig. 4. Confruntarea între catenele propilenei izotactice, sindiotactice şi atactice.

Cînd un monomer vinilic (care are proprietăţi de stereoizomerie dacă face parte din catena unui polimer) este polimerizat în prezenţa unui iniţiator ionic, se pot obţine polimeri stereospecifici de forma :

$BH + n\bar{A} = B\,(A^{l,d})_{n-1} - \bar{A}H$ — structură atactică ;

$BH + n\bar{A} = B\,(A^{izo})_{n-1} - \bar{A}H$ — structură izotactică ;

$BH + 2n\bar{A} = B\,(A^{l}A^{d})_{n-1} - \bar{A}H$ — structură sindiotactică.

Studii recente au arătat că polimerizările stereospecifice ale olefinelor pentru obţinerea polimerilor izotactici sînt iniţiate de prezenţa unor catalizatori solizi (în special complecşi cu Ti) care intră în catena polimerului în creştere şi sînt legaţi prin legături de natură chimică.

Unii autori (Nata şi colaboratorii) interpretează acţiunea catalizatorului în astfel de polimerizări ca un proces de chimi-adsorbţie a monomerilor pe suprafaţa catalizatorului solid care se inserează în legătura metalo-alchilică pre-existentă ; moleculele adsorbite, primesc în catena polimerului în creştere, o orientare bine definită (fig. 5).

Pentru aceasta s-a admis că se poate ajunge la producerea unui polimer cu o dispoziţie izotactică a atomilor de carbon asimetrici, dacă catalizatorul solid, care conţine Ti prezintă o anumită întindere a suprafeţei solide, aproape de legătura metalo-alchilică reactivă. În schimb, în cazul cînd catalizatorul care conţine Ti ar fi împrăştiat mult mai fin, ca de exemplu în dispersie de amestecare în loc de una granulară neprezentînd o suprafaţă solidă suficient de întinsă şi capabilă să adsoarbă olefina totdeauna orientată în mod egal, se obţine prin polimerizare un produs neizotactic şi deci amorf. Plecînd de la această ipoteză s-a reuşit să se prepare catalizatori care acţionează în mod surprinzător de selectiv prin polimerizare neizotactică şi izotactică şi să se varieze între limite largi raportul dintre cele două tipuri de polimer obţinut.

În ceea ce priveşte mecanismul de reacţie există mai multe opinii; astfel acad. prof. C. D. Neniţescu, presupune că adevăratul catalizator este combinaţia organică de titan $RTiX_3$, iar mecanismul reacţiei este radicalic :

$$RTiX_3 \longrightarrow R\cdot + TiX_3$$

sau, mai puţin probabil, anionic :

$$RTiX_3 \rightleftharpoons R^- : + TiX_3^+$$

Faptul remarcabil însă care a dus la aplicarea practică a polimerizării stereospecifice este constatarea experimentală că polimerii cu structură integral izotactică sau sindiotactică au în general un punct de topire înalt, structură cristalină în proporţie mare şi proprietăţi mecanice bune.

Polipropilena izotactică

Unul din polimerii care a ilustrat în mod caracteristic toate ipotezele teoretice ale polimerizării stereospecifice şi care a găsit o aplicare practică excepţională, a fost polipropilena.

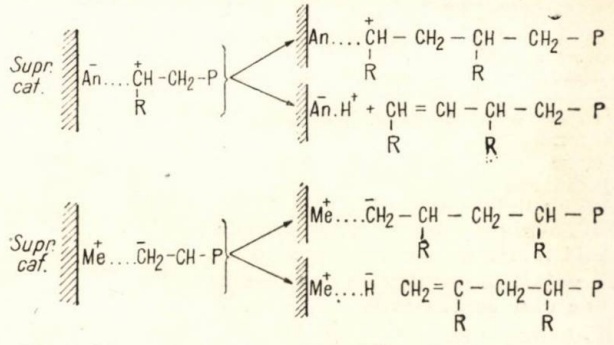


Fig. 5. Reprezentarea schematică a polimerizării monomerilor vinilici cu formare de polimeri izotactici.

Astfel, s-a constatat că prin polimerizarea propilenei în mediul de *n*-heptan, în prezenţa unui complex de catalizatori alchilaluminiu şi $TiCl_3$ se obţine un polimer ale cărui proprie-

tăți sînt cu mult mai bune decît ale celui obținut prin polimerizarea obișnuită în emulsie, în prezență de peroxizi organici.

S-a constatat prin studiul roentgenografic și în infraroșu că noul polimer are o structură regulată izotactică și prin studiul cu raze X că are un grad mare de cristalinitate ; un astfel de polimer se caracterizează printr-un punct de înmuiere ridicat (164—175°C) care permite utilizarea lui pînă la 150°C, în timp ce limita de întrebuințare a altor materiale termoplastice depășește rareori 70°C. Rezistența la rupere a materialului etirat este de 6—7 ori superioară materialului neetirat ; de asemenea, materialul are o rezistență la frecare ridicată, o bună rezistență la șoc, duritate relativ ridicată, absorbție de apă practic nulă, excelentă rezistență la acizi (chiar HNO_3 90%) și la majoritatea agenților chimici, iar remarcabilele sale proprietăți dielectrice fac ca el să-și conserve caracteristicile într-o vastă gamă de frecvențe.

Tabela 4

CARACTERISTICILE FIZICO-MECANICE ALE FIBRELOR DIN DIVERSE TIPURI DE POLIPROPILENĂ

Polipropilenă	Sarcina la rupere, g/den	Alungire elastică, %	Temperatura de fuziune, °C
Polipropilenă izotactică pură	6—8	10— 20	175—176
Polipropilenă izotactică tehnică	4,5—8	13— 30	170—175
Stereobloc	3 –6	30 — 50	160—165
Stereobloc	2—4	50—100	150—160

În tabelele 4 și 5 se dau caracteristicile fizico-mecanice ale polipropilenei obținute prin polimerizarea stereospecifică, în comparație cu alte materiale.

Tabela 5

PROPRIETĂȚILE POLIPROPILENEI ÎN COMPARAȚIE CU ALTE MATERIALE TERMOPLASTICE

Proprietăți, U/M	Polipropilenă	Polietilenă, presiune înaltă	Polietilenă, presiune joasă	Polistiren	CPV (rigidă)
Densitate la 20°C	0,90	0,92	0,94—0,96	0,98—1,10	1,35 - 1,55
Temperatura de topire, °C	164—168	107—112	132—138	—	—
Rezistența la rupere, kg/cm²	330—360	105—140	280—300	245—455	350—630
Limita de curgere, kg/cm²	300—350	105	220—280	—	—
Alungire prin întindere, %	400—800	400	700	10—90	5—15
Modul de elasticitate la încovoiere, kg/cm²	8000—10000	1300—1500	4000—7000	10000—28000	35000

Polimerii cu diverse grade de stereospecificitate (în funcție de rețetele de polimerizare) s-au fracționat prin extracție cu solvenți selectivi ; fracțiunile atactice s-au caracterizat prin procentul de cristalinitate, temperatura de topire și viscozitatea mai scăzută, după cum se vede din tabelele 6 și 7.

Prelucrarea polimerului de polipropilenă pentru fibre

Procedeul de filare al polipropilenei este simplu, el făcîndu-se din topitură ; faptul acesta este deosebit de avantajos față de filarea altor fibre (poliacrilonitril etc.) care se face din soluție ; în acest mod se face economie de solvenți, nu mai este nevoie de instalație pentru depozitarea și recuperarea solvenților, nu mai există pericol de incendiu și intoxicare, iar manopera este incomparabil mai ușoară.

În ceea ce privește vopsirea fibrei de polipropilenă, s-a constatat că datorită naturii parafinice a polimerului, acesta are o insuficientă tendință de a fixa substanțe colorante din soluții apoase. De aceea, problema vopsirii, atît a fibrei cît și a țesăturii, a fost studiată prin modificări chimice a catenei polimerului pentru a o face capabilă să fixeze coloranții, sau prin grefări chimice de grupe, sau prin adăugarea în polimerul topit, înainte de filare, de cantități mici de alte substanțe solubile în el, care prezintă afinitate pentru coloranți. Acest ultim sistem este foarte practic pentru fibra de polipropilenă, din cauza înaltei sale rezistențe mecanice. De fapt, chiar în ipoteza cea mai defavorabilă, că aceste adaosuri nu pot să contribuie la rezistența mecanică a filamentului, ci o diminuează proporțional cu cantitatea conținută în fibră, rezultă că la un adaos de 10—20% rezistența la tracțiune a fibrei, se poate reduce de la 6—8 la 5,4—4,8 g/den, care este suficientă pentru uzul practic.

Acest sistem a permis să se obțină fibre și țesături de polipropilenă ce se colorează prin procedee de vopsire normală.

Și mai economică însă este metoda de vopsire din pastă, care permite să se obțină cu mare ușurință, o variată gamă de tente strălucitoare și foarte rezistente.

Realizarea tehnică a polimerizării propilenei

Polimerizarea polipropilenei concentrate se poate executa în două variante :

a) În fază lichidă. Principiul constă în polimerizarea propilenei lichide introdusă în autoclava de polimerizare, în care se află pus în prealabil solventul, catalizatorul $AlCl(C_2H_5)_2$; $Al(C_2H_5)_3$ și cocatalizatorul ($TiCl_4$, $TiCl_3$).

Tabela 6

TEMPERATURA DE TOPIRE ŞI CRISTALINITATEA POLIPROPILENEI AVÎND DIVERSE COMPOZIŢII STEREOSPECIFICE

Solvenţi utilizaţi pentru o extracţie	*I.* Fracţiuni de polipropilenă obţinută cu cataliza-tori pe bază de $TiCl_4$ şi $Al(C_2H_5)_3$ $P_{init} = 21$ ata			*II.* Fracţiuni de polipropilenă obţinută pe bază de $TiCl_4$ şi $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,8$; $T = 35^0C$. $P_{const} = 3,3$ ata			*III.* Fracţiuni de polipropilenă obţinută cu catalizatori pe bază de $TiCl_3$ şi $Al(C_2H_5)_2Cl$; $R = 3$; $T = 70^0C$ $P_{init} = 21$ ata			*IV.* Fracţiuni de polipropilenă obţinută cu catalizatori pe bază de $TiCl_3$ şi $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,5$; $T = 80^0C$ $P_{const} = 6$ ata		
	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %	Temperatura de fuziune, °C	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %	Temperatura de fuziune, °C	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %	Temperatura de fuziune, °C	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %	Temperatura de fuziune, °C
Pentan	0,51	27	114	1,12	11	114	0,35	15	106	0,42	27	110
Hexan	0,61	37	130	1,13	29	135	0,67	25	110	0,55	36	127
Heptan	0,68	54	159	0,92	41	159	0,90	41	147	0,63	52	159
2-etilenhexan	1,22	64	170	1,01	52	168	1,12	53	168	0,86	62	170
Octan	2,08	68	174	3,11	60	174	1,63	62	174	1,32	64	174,5
Reziduu	—	—	—	—	—	—	3,50	64	174	2,97	66	174,5

R – raport molar $Al(C_2H_5)_3/Ti\ Cl_4$

Tabela 7

FRACŢIONAREA PRIN EXTRACŢIE LA CALD CU SOLVENŢI AI POLIMERULUI DE PROPILENĂ OBŢINUT CU DIVERŞI CATALIZATORI

Fracţiuni	Polimerizarea parţial stereospecifică						Polimerizare înalt stereospecifică					
	I. Polipropilenă cu $TiCl_4$ şi $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,5$; $T = 90^0C$ $P_{init} = 21$ ata			*II.* Polipropilenă cu $TiCl_4$ şi $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,8$; $T = 35^0C$ $P_{const} = 3,3$ ata			*III.* Polipropilenă cu $TiCl_3$ şi $Al(C_2H_5)_2Cl$; $R = 3$; $T = 70^0C$ $P_{init} = 21$ ata			*IV.* Polipropilenă cu $TiCl_3$ şi $Al(C_2H_5)_3$; $R = 2,5$; $T = 80^0C$ $P_{const} = 6$ ata		
	%	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %	%	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate %	%	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %	%	$[\eta]$ 100 cm³/g	Cristalinitate, %
Extract acetonic	15,4	—	—	6,6	—	—	2,10	—	—	1,50	—	—
Extract eteric	41,8	0,46	—	38,7	0,67	—	8,90	0,50	—	6,53	0,42	—
Extract pentanic	2,23	0,51	27	4,2	1,12	11	1,50	0,35	15	1,38	0,48	27
Extract hexanic	9,42	0,61	37	5,1	1,13	29	1,90	0,67	25	2,60	0,55	36
Extract heptanic	7,45	0,68	54	10,2	0,92	41	1,90	0,90	41	3,29	0,63	52
Extract etilhexanic	13,60	1,22	64	17,4	0,01	52	2,30	1,12	53	17,98	0,86	62
Extract octanic	10,10	2,08	68	17,8	3,11	60	12,80	1,63	62	16,22	1,32	64
Reziduu	—	—	—	—	—	—	68,60	3,50	64	50,50	2,97	66

În felul acesta întreaga cantitate de monomer se introduce de la început, iar presiunea de lucru este presiunea de vapori a propilenei, la temperatura de polimerizare (la 70°C = 35 at).

b) Sub formă gazoasă. Principiul constă în polimerizarea propilenei prin barbotarea acesteia sub formă de gaz la o anumită presiune (5—20 at) în autoclava de polimerizare, în care se află solventul şi complexul de catalizator.

Temperaturile de lucru sînt aceleaşi ca şi la polimerizarea în fază lichidă (50—80°C); de asemenea, timpii de reacţie (8—15 ore).

După degazarea produsului nereacţionat, catalizatorul se descompune cu alcool etilic sau metilic. În felul acesta, alchilaluminiul trece în alcoolat de aluminiu, iar clorura de titan în esterii acidului titanic, ambii solubili în alcool.

După aceasta, polimerul se spală prin fierbere cu acid clorhidric şi apoi cu apă.

Polimerul obţinut se caracterizează prin:

1. Punct de înmuiere: polipropilena obţinută prin polimerizarea stereospecifică are un punct de înmuiere de 164—175°C.

2. Viscozitatea: determinarea se face prin măsurarea viscozităţii unei soluţii de polimer 0,1—0,5% în tetralină, la 135°C, într-un viscozimetru Ostwald.

Greutatea moleculară se calculează după formula:

$$[\eta] = 1,18 \cdot 10^{-3} M_n^{0,65}$$

Greutatea moleculară a polimerilor poate fi dirijată în funcţie de reţeta de polimerizare, între 30 000 şi 400 000.

3. Cenuşă. Cenuşile polimerilor spălaţi în modul expus mai înainte sînt de ordinul 0,2%.

* * *

Din lucrările publicate, se deduce în primul rînd că se poate dirija compoziţia izotactică a polipropilenei în funcţie de catalizatori şi de condiţiile de lucru.

Astfel se constată că există un raport molar optim trialchilaluminiu/$TiCl_3$ pentru a atinge un grad de stereospecificitate avansat şi că $TiCl_3$, este mult mai indicat pentru polimerizările stereospecifice decît $TiCl_4$.

Viteza de reacţie finală este funcţie liniară de cantitatea de $TiCl_3$, adică de partea cristalină a catalizatorului. Ea rămîne constantă la o concentraţie destul de joasă de catalizator.

De asemenea, viteza de reacţie a funcţiei liniare este funcţie de presiunea parţială a propilenei.

Energia de activare a procesului total este de 12 000—14 000 cal/mol.

Concluzii

Deoarece la noi în ţară dispunem de mari resurse de materie primă, obţinerea polipropilenei a fost una din problemele atacate în laboratoarele noastre încă din anii trecuţi. Problema obţinerii fibrelor de polipropilenă este însă în studiu de laborator ; în viitorul apropiat, în urma rezultatelor obţinute, ea va fi tratată la scară semi-industrială.

Dat fiind remarcabilele sale caracteristici, în multe privinţe superioare fibrelor naturale, artificiale şi sintetice, precum şi posibilităţile largi de obţinere a materiei prime, este de aşteptat ca în curînd, polipropilena să devină una dintre importantele fibre textile, atît pe piaţa mondială, cît şi la noi în ţară.

LABORATOR

CROMATOGRAFIA CA AUXILIAR MODERN ÎN ANALIZA MASELOR PLASTICE

Chimist Diplomat E. Schröder

Creşterea considerabilă a producţiei maselor plastice pe plan mondial, cum şi lărgirea extraordinară a sortimentului de polimeri înalţi semisintetici şi sintetici şi a produselor auxiliare necesare prelucrării acestora : plastifianţi, catalizatori, stabilizatori, emulgatori, agenţi de reticulare, cît şi a agenţilor de umplutură şi a coloranţilor, pun probleme deosebit de dificile în faţa chimistului analist. Dezvoltarea metodelor analitice pentru controlul fabricaţie, al calităţii materiilor prime şi al produselor finite din mase plastice, trebuie să meargă în pas cu dezvoltarea industriei de mase plastice. În afară de aceasta, rămîn încă de remediat lacunele existente datorite anilor de război.

Analistul din domeniul maselor plastice va putea rezolva problemele din ce în ce mai dificile, pe care practica i le pune, numai dacă va utiliza toate mijloacele auxiliare ce-i stau la dispoziţie şi îşi va adapta continuu metodele la nivelul tehnicii moderne. Fără îndoială că tehnicii de control în domeniul maselor plastice i s-a dat un mare impuls prin dezvoltarea fizicii. În acest sens, s-ar putea menţiona : spectrografia în infraroşu, măsurarea rezonanţei nucleare, lucrările cu izotopi stabili şi radioactivi etc. Aceste metode fizice nu pot răspunde însă în toate cazurile sarcinii de bază a analistului care este identificarea precisă a componenţilor materialului de analizat. În afară de aceasta, ele mai prezintă deocamdată dezavantajul că sînt costisitoare iar întreprinderile mijlocii şi mici, care sînt încă foarte numeroase în industria maselor plastice a R.D.G., nu au posibilitatea de a-şi procura aparatura necesară.

În faza actuală de dezvoltare a industriei maselor plastice, ca şi în viitor, se conturează necesitatea de a folosi metode analitice ajutătoare simple, rapide şi aplicabile în condiţiile unor investiţii minime, asigurînd în acelaşi timp rezultate cît mai precise.

Prin numeroasele lucrări efectuate de către cercetătorii din R.D.G., cromatografia s-a dovedit a fi o asemenea metodă. Metoda elaborată de cercetătorul rus Ţvet la începutul secolului al XX-lea are avantajul că permite determinarea unor amestecuri complicate de substanţe înrudite din punct de vedere chimic, a căror separare este dificilă sau imposibilă prin alte mijloace. Un alt avantaj al metodei îl constituie faptul că separarea a două sau mai multe substanţe se poate realiza printr-o gamă largă de adsorbanţi şi solvenţi, cum şi faptul de a efectua separările cu cantităţi foarte mici de substanţă.

În toate procedeele cromatografice se manifestă forţele de adsorbţie, repartiţie sau de schimb de ioni, în funcţie de componentele de forţă rezultante, procedeele putîndu-se subîmpărţi în : cromatografie de adsorbţie, de repartiţie sau de schimb de ioni. În afară de aceasta, procedeele se pot clasifica după natura şi numărul fazelor, de exemplu : pentru echilibrul de faze solid-gaz, respectiv lichid-gaz — în cromatografie în fază de vapori ; pentru sistemul lichid-lichid — în cromatografie de repartiţie ; iar pentru sistemul solid-lichid — în cromatografie de adsorbţie.

Cromatografia pe hîrtie, care reprezintă un tip special de cromatografie de repartiţie, se bucură în chimia analitică calitativă de o mare răspîndire, datorită simplităţii sale şi în special a consumului redus de substanţă, asigurînd în acelaşi timp o capacitate de identificare satisfăcătoare. Ea reprezintă un auxiliar simplu şi în analiza maselor plastice, unde serveşte la identificarea componenţilor din produsele finite. Ca exemplu se poate cita, în primul rînd, analiza poliamidelor. Poliamidele se obţin, după cum se ştie, prin policondensarea aminoacizilor, respectiv a lactamelor lor şi (sau) a diaminelor acizilor dicarbonici, respectiv, dicetodicarbonici şi pot fi transformate din nou în produsele iniţiale — în clorhidraţii acestora — prin hidroliză cu acid clorhidric. Atît componenţii aminici, cît şi cei acizi, prezintă valori R_F foarte diferite, astfel încît identificarea unei poliamide sau poliamide mixte, se poate face cu certitudine. Aplicînd tehnica ascendentă şi utilizînd un amestec de butanol secundar — acid formic — apă = 75 : 15 : 10 şi hîrtie Bodenstein WF 1, la *p*H 7,5 şi temperatura de 25°C, s-au obţinut următoarele valori R_F ale componenţilor aminici: pentru diclorhidratul ε -hexametilendiaminei — 0,03, clorhidratul acidului ε -aminocapronic — 0,38, diclorhidratul de dicican — 0,30 şi clorhidratul acidului ε -aminoundecanic — 0,85. Diclorhidratul dicicanului, care are de obicei o culoare violetă, prezintă, după stropire cu ninhidrină, o culoare cenuşie, astfel încît se poate identifica uşor, alături de clorhidratul acidului ε -aminocapronic. Acizii dicarbonici se izolează din hidrolizat prin extracţie cu eter şi se cromatografiază (aplicînd ca şi în cazul precedent, metoda ascendentă) cu ajutorul unui amestec de *n*-propanol—amoniac concentrat — apă = 60 : 30 : 10 ca fază mobilă ; punerea în evidenţă se face prin stropire cu o soluţie 0,04% de albastru de bromtimol (amănunte vezi în *Plaste und Kautschuk*, 5, 1958, 49—51).

Cromatografia pe hîrtie dă rezultate bune şi în cazul poliesterilor, pentru identificarea acizilor dicarbonici şi a polioliilor conţinuţi în poliesterii din comerţ. Ardent şi Schenk (*Kunststoffe*, 48, 1958, 111—113) izolează componenţii după saponificare, prin schimbători de cationi,

apoi cromatografiază acizii unidimensional, folosind metoda ascendentă şi sistemul fenol—apă—NH_3 concentrat (300 : 10 : 0,5), iar poliolii bidimensional, folosind ca primă fază sistemul cloroform — etanol (96%) = 8 : 2 şi ca fază secundară eter saturat cu apă. Lichthardt (*Farbe und Lack,* 63, 1957, 387—393) recomandă cromatografia pe hîrtie pentru identificarea acizilor graşi conţinuţi în răşinile din lacuri, în special în cazul răşinilor alchidice.

Bazîndu-se pe lucrările lui Kaufmann şi colaboratorii, el foloseşte pentru identificarea acizilor graşi superiori cromatografia cu faze inverse pe hîrtie hidrofobizată. Drept agent de developare serveşte acidul acetic glacial 96%, saturat cu undecan standard. Hidrofobizarea hîrtiei se realizează cu ajutorul fazei inverse, cu undecan saturat cu acid acetic glacial. Punerea în evidenţă a petelor se efectuează după circa 14 ore de cromatografiere, prin transformare în săruri de cupru şi tratare cu ferocianură de potasiu. Alături de identificarea acizilor graşi şi amestecurilor lor, Lichthardt aminteşte şi identificarea prin cromatografie pe hîrtie a răşinilor din lacuri pe bază de esteri vinilici, indicînd în special acetatul şi propionatul de polivinil. Acizii graşi inferiori se developează sub formă de săruri de amoniu pe hîrtie netratată, cu sistemul butanol—amoniac şi se pun în evidenţă cu ajutorul amestecului ninhidrină—acid ascorbic. Cu toate că probele de solubilitate combinate cu reacţia cu cacodil duc la o identificare mai rapidă a sărurilor vinilice menţionate, se recomandă totuşi cromatografia pe hîrtie şi în acest caz, pentru verificarea şi confirmarea rezultatelor obţinute.

In sfîrşit, mai trebuie menţionat şi domeniul chimiei analitice a aminoplastelor, în special analiza răşinilor pe bază de uree. Cromatografia pe hîrtie este capabilă de a furniza şi aici atît date asupra compoziţiei produsului finit, cît şi asupra mersului condensării. Utilizînd ca fază mobilă aşa-numitul amestec Hamoda (*J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.,* Tokio, 58, 1955, 286-291), adică sistemul etanol—metanol—apă = 3 : 1 : 1, s-a realizat prin cromatografiere circulară o separare eficace a metilolilor, din care s-a reuşit identificarea a maximum nouă substanţe diferite dintr-o probă. Nu s-a identificat prezenţa metilenei şi metilol-metilenei, precum şi a grupelor metilolice eterificate; nu s-au putut descoperi eterii interni. In general, cromatografia circulară prezintă avantajul că permite obţinerea unor separări mai nete chiar la concentraţii iniţiale mai ridicate, datorită dispoziţiei radiale (adică lărgirii continue a frontului în paralel cu o diluare forţată a substanţelor în direcţia transversală).

Se mai pot cita numeroase exemple din analiza auxiliarilor de prelucrare a maselor plastice, demonstrînd utilitatea cromatografiei pe hîrtie şi eficacitatea sa pentru determinarea calitativă rapidă a substanţelor. Cromatografia pe hîrtie nu poate servi totuşi — în baza experienţei acumulate pînă în prezent — pentru determinări cantitative sau pentru elaborarea de metode de analize standardizate.

Dacă se pune problema precizării compoziţiei cantitative a unui termo- sau duroplast, sau a unei materii prime sau auxiliare, atunci se recomandă metodele de cromatografie prin schimb de ioni de repartiţie, de adsorbţie sau cromatografia gazoasă, pentru care chimia analitică din domeniul maselor plastice dispune în prezent de un material documentar foarte vast.

Rezultatele lucrărilor efectuate în R.D.G. au arătat că, dintre metodele menţionate, cea mai simplă şi sigură este cromatografia prin schimb de ioni, care — mai ales în cazul analizei polimerizatelor şi a policondensatelor mixte — prezintă avantajul de a fi cu mult mai simplă decît procedeele clasice.

In cazul termoplastelor, se poate afirma, în general, că toate combinaţiile pe bază de esteri şi poliamide pot fi uşor dozate cantitativ, cu ajutorul cromatografiei, prin schimb de ioni, ţinînd seama că produsele lor de hidroliză, respectiv produsele de scindare prin saponificare, formează cu schimbătorii de ioni de tip acid şi bază, o serie de compuşi, care permit o separare uşoară.

Experienţa autorilor în acest domeniu este foarte vastă, astfel încît se vor cita numai cele mai importante aplicaţii, care au fost parţial introduse în practica industrială.

Vom examina în primul rînd analiza polimerizatelor mixte pe bază de esteri vinilici şi, în mod special, cele pe bază de clorură şi acetat de vinil, întrucît acestea constituie unul din domeniile cele mai importante.

Prin tratarea acestor produse timp de 1—2 ore cu soluţii alcoolice de hidroxid alcalin la temperatura de fierbere, are loc scindarea lor cantitativă în săruri alcaline ale acizilor acetic şi clorhidric şi într-un produs de reacţie solid, a cărui identificare sigură nu a fost încă posibilă. După separarea mecanică a acestui produs, se îndepărtează excesul de alcalii şi, concomitent, se realizează scindarea sărurilor alcaline pe un schimbător de ioni de hidrogen, apoi se determină alcalimetric aciditatea totală în eluat. După determinarea argentometrică a conţinutului de acid clorhidric, se poate calcula conţinutul de clorură şi acetat de vinil în polimerizatul mixt.

Ca schimbător de ioni de hidrogen se poate utiliza cu succes o răşină sulfonică — wofatitul KPS 200 — care poate fi activată prin simplă tratare cu acid clorhidric 10% şi care, datorită granulaţiei corespunzătoare şi a unei capacităţi de schimb ridicate, permite realizarea unor viteze mari de scurgere a eluatului (de obicei apă), realizînd economii apreciabile de timp. (Tabela 1 arată cîteva rezultate obţinute după acest procedeu pentru două polimerizate mixte diferite).

Tabela 1

DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE ACETAT DE VINIL ÎN POLIMERIZATELE MIXTE DE CLORURĂ DE VINIL ~ ACETAT DE VINIL

Polimerizat mixt I				Polimerizat mixt II			
Proba, mg	Cl V, %	Ac V, %	Suma, %	Proba, mg	Cl V, %	Ac V, %	Suma, %
166,1	53,9 53,9	44,3 44,3	98,2 98,2	67,00	56,9 56,9	42,4 42	99,3 99,3
83,05	55,0 53,4	44,0 44,5	99,0 99,9	96,76	56,7 57,4	42,8 42,8	99,5 100,2
96,94	55,5 55,5	44,4 44,4	99,9 99,9	107,20	57,3 57,3	42,2 42,2	99,5 99,5
48,32	55,7 55,7	43,6 43,6	99,3 99,3	62,22	57,2 56,9	42,8 43,6	100,0 100,5

Metoda descrisă mai sus se poate aplica, atît în cazul produselor iniţiale sub formă de pulbere, cît şi al produselor finite, aşa cum rezultă din lucrarea publicată în „*Plaste und Kautschuk*", 11, 1957, 409-413. Ea se poate aplica fără modificări şi în cazul amestecurilor de clorură de polivinil şi polimerizat mixt de clorură şi acetat de vinil, care se folosesc în prezent pe scară tot mai mare la prelucrare sub vid, datorită proprietăţilor lor bune de tragere la temperaturi scăzute. In acest caz, prin procedeul menţionat se determină fracţiunea de acetat şi clorură de vinil, provenită din polimerizatul mixt, iar cantitatea de clorură de polivinil se calculează prin determinarea clorului total. In cazul amestecurilor în pulbere, fracţiunea de clorură de polivinil se poate determina şi prin extracţie cu acetat de metil. In principiu, toate celelalte polimerizate mixte pe bază de esteri vinilici pot fi analizate după acelaşi procedeu. In general, acest procedeu se aplică în forma lui de bază la analiza esterilor macromoleculari, adaptînd metodele de dezagregare şi separare corespunzătoare produselor de reacţie respective.

Astfel, pentru scindarea răşinilor alchidice (adică a condensatelor acizilor graşi şi dicarbonici cu alcoolii polivalenţi) se preferă să se folosească pentru determinarea fracţiunii de poliol, în locul scindării cu soluţie alcoolică de hidroxid, scindarea aminolitică cu monoetanolamină,

analogă procedeului descris pentru analiza plastifianţilor pe bază de acizi graşi — hexantrioli (*Chemische Technik*, 8, 1956, 395-401). Avantajul scindării aminolitice constă în faptul că amidele oxietilice ale acizilor monocarbonici superiori se pot îndepărta prin simplă filtrare, astfel încît nu deranjează determinările ulterioare. Amidele oxietilice ale acizilor dicarbonici, cum şi excesul de monoetanolamină, se îndepărtează apoi cu ajutorul unui schimbător de ioni de hidrogen, iar pentru mai multă siguranţă se mai introduce în circuit un schimbător de ioni bazic. În acest fel eluaţii apoşi conţin numai componenţii de esterificare alcoolici, care pot fi determinaţi oxidimetric sau cromatografic.

Pentru dezagregarea polimerilor înalţi fluoruraţi, în special politetrafluoretilenei şi polimonoclortrifluoretilenei, se recomandă topitura cu sodiu metalic într-un creuzet de nichel cu capac înşurubat. O cantitate de circa 150 mg polimer înalt se tratează cu cantitatea triplă de sodiu şi se încălzeşte timp de o oră la flacăra unui bec Bunsen. Se formează o topitură limpede, care se tratează, după răcire, cu alcool, pentru distrugerea excesului de sodiu, iar apoi se diluează cu apă la un volum măsurat. O cantitate determinată din această soluţie se trece din nou printr-un schimbător de ioni de hidrogen, iar acidul fluorhidric din eluatul apos se determină alcalimetric sau combinat cu metoda argentometrică în prezenţa HCl.

Cu ajutorul schimbătorilor de ioni se pot doza pe lîngă esterii vinilici şi cei celulozici. Şi acestora li se aplică mecanismul de saponificare: ester de celuloză + alcalii = celuloză + sare alcalină, ceea ce înseamnă că, alături de celuloză, se vor găsi ca produse de reacţie sărurile alcaline ale acizilor utilizaţi pentru saponificare, ca de exemplu acidul acetic, propionic sau butiric, respectiv un amestec de aceşti acizi. În timp ce în determinarea esterilor simpli, ca de exemplu a di- sau triacetatului, respectiv propionatului de celuloză, se utilizează întotdeauna numai indicele de saponificare, la analiza esterilor micşti de celuloză, alături de indicele de saponificare, trebuie determinat cantitativ şi conţinutul tuturor componenţilor acizi.

Această problemă a fost rezolvată pînă în prezent numai prin calcul sau prin procedee chimice foarte greoaie, care dădeau rezultate nesatisfăcătoare; de exemplu, prin distilarea fracţionată a esterului etilic dat, respectiv prin antrenare cu vapori de apă a acizilor, urmată de determinare oxidimetrică sau separare cromatografică. Prin introducerea schimbătorilor de ioni şi această problemă a putut fi rezolvată într-un mod foarte simplu.

După tratarea esterului de celuloză timp de 15 ore cu o soluţie alcoolică de NaOH *n*/2 la 40°C, se colectează celuloza pe un filtru special, se spală şi se determină gravimetric; excesul de alcool din filtrat se îndepărtează prin distilare, iar reziduul de la distilare se trece peste o coloană de schimbători de ioni de hidrogen, în scopul dublu de a îndepărta excesul de alcalii şi de a scinda sărurile alcaline ale acizilor graşi. Acest mod simplu de lucru înlocuieşte antrenarea îndelungată cu vapori de apă, respectiv operaţiile de extracţie care dădeau rezultate nesatisfăcătoare. Dat fiind că separarea acizilor graşi inferiori pe schimbători de ioni nu se realizează cantitativ, este mai avantajos de a supune eluatul, care conţine toţi acizii graşi liberi, unei separări prin cromatografie de repartiţie pe silicagel. Pentru separarea a doi sau mai mulţi acizi mono- sau dicarbonici prin cromatografie de repartiţie, se aplică de obicei metoda lui Martin şi Synge, folosindu-se ca suport silicagelul, apă ca fază stabilă şi un amestec de cloroform—butanol şi alcool în concentraţii crescînde ca eluant. Principiul procedeului, dificultăţile şi modul lor de eliminare au fost deja studiate în R.P.R. de către A. Miss şi Ch. Petrescu. (*Revista de Chimie*, 7-8, 1958, p. 467), astfel încît nu se mai insistă asupra acestei probleme. Atît în lucrările cu esteri micşti ai celulozei, cît şi în cele cu poliamide mixte, asupra cărora se va mai reveni în cursul expunerii, s-a constatat că cromatografia de repartiţie poate fi aplicată şi în analiza maselor plastice. Ea necesită însă — cu toată automatizarea realizată prin folosirea unor colectori automaţi de fracţiuni — o durată de lucru mult mai mare şi un consum mărit de solvenţi scumpi.

Rezultatele încercărilor, efectuate cu patru acetobutiraţi de celuloză diferiţi, sînt prezentate în tabela 2 şi comunicate în lucrarea publicată în revista „*Plaste und Kautschuk*", 5, 1958, 411-423.

Tabela 2

	Proba de CAB, g	Celuloză determinată, mg	$C_4H_7O_5$, mg	C_3H_7COOH, %	CH_3COOH, %	C_3H_7CO, %	CH_3CO, %	C_3H_7CO, mg	CH_3CO, mg	4 + 7, g	Eroare, %
CAB I	0,50 2	242,9	238,5	45,5	22,2	36,6	15,9	183,5	79,6	0,5016	+0,2
CAB II	0,5032	249,7	245	41,7	23,5	33,5	16,8	169,0	84,5	0,4985	—0,8
CAB III	0,5054	269,6	264,6	17,5	45,5	14,1	32,6	71,3	165	0,5008	—0,9
CAB IV	0,5003	270,0	267	18,0	45,3	14,5	32,4	72,5	162	0,5015	+0,3

În sfîrşit, în ultima parte a capitolului despre aplicaţiile cromatografiei prin schimb de ioni din cadrul acestui referat, se vor mai menţiona primele lucrări efectuate de autori în acest domeniu şi anume, analiza poliamidelor, care constituie un exemplu deosebit de edificator pentru utilitatea aplicării acestui procedeu.

După cum se ştie, poliamidele cunoscute pînă în prezent pe piaţa mondială se împart în poliamide simple şi poliamide mixte binare şi ternare. Poliamidele simple sînt fie produse de condensare ale aminoacizilor, respectiv ale lactamelor lor, fie ale diaminelor cu acizii dicarbonici, respectiv acidul cetodicarbonic.

Poliamidele mixte binare se obţin prin policondensarea lactamelor sau aminoacizilor cu o diamină a unui acid dicarbonic la poliamidele mixte ternare. Unul dintre componenţi este întotdeauna o lactamă sau un aminoacid, ceilalţi doi fiind diamine ale acizilor dicarbonici sau cetodicarbonici. Analiza tuturor poliamidelor are ca punct comun scindarea hidrolitică cu acid clorhidric concentrat la temperatura de fierbere. Durata hidrolizei se apreciază la 3—6 ore. Numai acidul poliaminoundecanic — rilsanul francez — are o stabilitate atît de ridicată faţă de acizi, încît pentru o hidroliză cantitativă este necesară o tratare cu acid clorhidric concentrat la 4 at timp de 12 ore. Analiza tuturor produselor de hidroliză obţinute din poliamidele simple şi binare se efectuează cu ajutorul a două metode de bază ale cromatografiei prin schimb de ioni, care se pot combina în cazul poliamidelor mixte binare. Aceste două metode permit analizarea directă a probei de hidrolizat, fără îndepărtarea prealabilă a excesului de acid clorhidric şi evită extracţia cu solvenţi organici. In funcţie de principalele tipuri de poliamide analizate, cele două metode de bază au fost notate prin *A* şi *B*. Metoda *A* permite determinarea conţinutului de diamină al acidului dicarbonic sau cetodicarbonic într-o poliamidă simplă sau binară. Procedeul constă în următoarele: Proba de hidrolizat obţinută din 1,000 g poliamidă şi 3 ml acid clorhidric concentrat, care conţine excesul de acid clorhidric, diclorhidratul diaminei şi acidul di- respectiv cetodicarbonic liber, se aduce cu apă la un volum determinat, se ia o parte alicotă care se trece peste o coloană de schimb, umplută cu wofatit KPS 200 pentru a separa hexametil-

endiamina, respectiv o altă diamină. Procesul de schimb se poate formula în modul următor:

$$HCl + COOH.R.COOH + NH_2.R.NH_2.2HCl + \\ + H - wofatit \longrightarrow$$

$$wofatit.\ NH_2.R.NH_2 + 3HCl + COOH.R.COOH,$$

cu alte cuvinte, eluatele vor conține după spălare cu apă numai acidul dicarbonic corespunzător, excesul de acid clorhidric, precum și acidul clorhidric legat anterior de diamină. Prin determinarea alcalimetrică a aciditățiі totale și dozarea argentometrică a conținutului de HCl, se poate determina cu ușurință conținutul de acid dicarbonic și deci compoziția unei poliamide de tipul *A*. Avantajul acestui nou procedeu constă în faptul că se evită operația greoaie de extracție a acidului dicarbonic cu solvenți organici. Dacă aceeași soluție de hidroliză se trece peste un schimbător de ioni OH, de exemplu, wofatit L 150, atunci acizii clorhidric și dicarbonic vor fi legați pe schimbătorul de ioni — conform reacției de neutralizare — iar diamina pură va trece în eluat.

Din păcate, are loc o slabă adsorbție a diaminei pe schimbătorul de ioni, astfel încît acest procedeu nu este cantitativ și deci nu poate fi aplicat decît în mod orientativ. Pierderea de diamină este de circa 2%. In cazul poliamidelor de tip *A*, provenind din hexametilendiamina acidului adipic, cetopimelic sau sebacic (Nylon 66, Igamid A), a ultramidei S (Nylon 610), procedeul menționat mai sus dă rezultate precise (tabela 3).

Tabela 3

ANALIZA POLIAMIDEI A

$$\text{Calcul: \% poliamidă A} = \frac{(a-b)\ 11{,}3 \times 1000}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

Proba de poliamidă A, mg	Consum de KOH 0,1 *n*, ml (*a*)	Consum de $AgNO_3$ 0,1 *n*, ml (*b*)	(*a* – *b*) ml	Poliamidă A, %
965,4	29,95	21,50	8,45	98,9
965,4	29,90	21,50	8,40	98,3
983,1	30,20	21,60	8,60	98,9
983,1	30,10	21,55	8,55	98,3
973,2	41,20	32,60	8,60	99,9
973,2	41,15	32,60	8,55	99,3
978,5	35 10	26,37	8,73	100,8
978,5	35,10	26,37	8,53	98,5
978,9	23,60	12,95	10,65	98,4
978,2	23,90	15,25	8,65	99,9

In cazul poliamidelor provenind din hexametilendiamina acidului sebacic, metoda de bază descrisă mai sus trebuie modificată, deoarece acidul sebacic fiind greu solubil se separă în stare cristalină chiar în hidrolizat. In acest caz, soluția clorhidrică de la hidroliză se neutralizează în prealabil cu hidroxid diluat, iar soluția limpede se trece peste schimbătorul de ioni de hidrogen. Acidul sebacic cristalizat, separat pe schimbătorul de ioni, se eluează cantitativ prin spălare cu un amestec de metanol—apă și se determină volumetric prin metoda obișnuită. Această metodă *A* pentru analiza poliamidelor poate fi aplicată fără nici o modificare la determinarea componenților corespunzători din hidrolizatele de poliamide mixte binare și ternare, adică a hexametilen-diaminei acidului adipic, sebacic sau cetopimelic. Ca exemple se pot cita: analiza poliamidei 6 A (Nylon 66/6), a poliamidei 5 A, a igamidului 85 B etc. Metoda *B* de analiză a poliamidelor permite determinarea conținutului de aminoacid, respectiv de lactamă, în poliamidele simple și în cele mixte binare și ternare.

In acest scop, o parte alicotă din soluția de hidroliză se trece printr-un schimbător de ioni OH (wofatit L 150), care reține acizii clorhidric și dicarbonic, neutralizîndu-i; aminoacidul se trece cantitativ în eluat prin spălare cu hidroxid alcalin *n*/10 și apă, unde poate fi determinat (alături de diamina extrasă aproape cantitativ) prin metoda alcalimetrică Sörensen. Procedeul a fost verificat pe poliamidă B (Perlon, Nylon 6) și rilsan: după cum s-a arătat mai sus (tabela 4), în cazul rilsanului s-a modificat numai metoda de dezagregare.

Tabela 4

ANALIZA POLICAPROLACTAMEI ȘI A RILSANULUI

$$\text{Calcul: \% policaprolactamă} = \frac{\text{ml } 0{,}1n\ KOH \times 11{,}3 \times 1000}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

$$\text{\% rilsan} = \frac{\text{ml } 0{,}05\ n\ KOH \times 9{,}15 \times 100 \times 5}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

A. Policoprolactamă

Proba de caprolactamă (uscată), mg	KOH 0,1 *n* ml după schimbul de ioni	Policaprolactamă, %
920,2	8,20	100,7
1009,0	8,80	98,5
956,1	8,35	98,7
986,3	8,70	98,7
922,0	8,00	98,0
986,3	8,60	98,5

B. Rilsanul

Probe rilsan (uscat), mg	KOH 0,5 *n*, ml după schimbul de ioni	Rilsan, %
202,2	4,30	97,25
199,9	4,25	97,30

Importanța acestei metode de separare cromatografică prin schimb de ioni este demonstrată suficient în cazul poliamidelor simple de tip *B*. In cazul poliamidelor mixte de tipul *A* și *B* însă, metoda de mai sus combinată cu metoda *A* aduce o simplificare considerabilă a determinărilor.

Esențial este faptul că schimbătorul de ioni de hidrogen H — KPS 200 — îndepărtează aminoacizii, concomitent cu aminele din hidrolizate, astfel încît se izolează acidul dicarbonic, iar schimbătorul de ioni OH — wofatitul L 150 — izolează diaminele și aminoacidul. Metoda combinată *A* și *B* a fost verificată în cazul poliamidelor 6 A și 3 *A*, precum și al igamidului 85 B; rezultatele sînt prezentate în tabela 6.

In analiza totală a poliamidei mixte ternare „Igamid 40 B", care conține alături de caprolactamă și hexametilendiaminele acizilor adipic și cetopimelic, se recomandă pentru determinarea acizilor cetopimelic și adipic combinarea cromatografiei prin schimb de ioni cu cromatografia de repartiție. Aceasta se poate aplica și poliamidelor binare, obținute din hexametilendiamina acidului sebacic și adipic (maranyl). Acizii menționați se mai pot separa cantitativ pe suport de silicagel, utilizînd ca fază staționară apa și soluții de *n*-butanol—cloroform (ca fază mobilă; această separare nu se poate realiza în prezența diclorhidratului hexametilendiaminei. In acest caz, înainte de separarea cromatografică, hidrolizatele poliamidelor respective se trec printr-o coloană cu schimbător de ioni de hidrogen, pentru a îndepărta hexametilendiamina, iar eluatele apoase sînt trecute prin coloana de silicagel, menționată mai sus, separîndu-se acizii cantitativ.

In încheierea expunerii asupra contribuției analiștilor din R.D.G., la analiza poliamidelor trebuie menționate lucrările cele mai recente, consacrate dozării poliamidelor mixte pe bază de ε-aminocaprolactamă și acid ε-aminoundecanic. Și în acest caz ambii aminoacizi din hidrolizat pot fi dozați separat cu ajutorul schimbărilor de ioni. Făcînd uz de aciditatea diferită a celor doi aminoacizi, acidul ε-aminoundecanic se fixează pe un schimbător de ioni de H, tratat în prealabil cu o soluție tampon cu *p*H 4,25, iar acidul aminocapronic se eluează cantitativ cu apă caldă. Acest mod de a dirija lucrările a confirmat că prin ale-

endiamina, respectiv o altă diamină. Procesul de schimb se poate formula în modul următor:

$$HCl + COOH.R.COOH + NH_2.R.NH_2.2HCl + \\ + H - wofatit \longrightarrow$$

$$wofatit.\ NH_2.R.NH_2 + 3HCl + COOH.R.COOH,$$

cu alte cuvinte, eluatele vor conține după spălare cu apă numai acidul dicarbonic corespunzător, excesul de acid clorhidric, precum și acidul clorhidric legat anterior de diamină. Prin determinarea alcalimetrică a aciditățiі totale și dozarea argentometrică a conținutului de HCl, se poate determina cu ușurință conținutul de acid dicarbonic și deci compoziția unei poliamide de tipul *A*. Avantajul acestui nou procedeu constă în faptul că se evită operația greoaie de extracție a acidului dicarbonic cu solvenți organici. Dacă aceeași soluție de hidroliză se trece peste un schimbător de ioni OH, de exemplu, wofatit L 150, atunci acizii clorhidric și dicarbonic vor fi legați pe schimbătorul de ioni — conform reacției de neutralizare — iar diamina pură va trece în eluat.

Din păcate, are loc o slabă adsorbție a diaminei pe schimbătorul de ioni, astfel încît acest procedeu nu este cantitativ și deci nu poate fi aplicat decît în mod orientativ. Pierderea de diamină este de circa 2%. In cazul poliamidelor de tip *A*, provenind din hexametilendiamina acidului adipic, cetopimelic sau sebacic (Nylon 66, Igamid A), a ultramidei S (Nylon 610), procedeul menționat mai sus dă rezultate precise (tabela 3).

Tabela 3

ANALIZA POLIAMIDEI A

$$\text{Calcul: \% poliamidă A} = \frac{(a-b)\ 11{,}3 \times 1000}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

Proba de poliamidă A, mg	Consum de KOH 0,1 *n*, ml (*a*)	Consum de $AgNO_3$ 0,1 *n*, ml (*b*)	(*a* – *b*) ml	Poliamidă A, %
965,4	29,95	21,50	8,45	98,9
965,4	29,90	21,50	8,40	98,3
983,1	30,20	21,60	8,60	98,9
983,1	30,10	21,55	8,55	98,3
973,2	41,20	32,60	8,60	99,9
973,2	41,15	32,60	8,55	99,3
978,5	35 10	26,37	8,73	100,8
978,5	35,10	26,37	8,53	98,5
978,9	23,60	12,95	10,65	98,4
978,2	23,90	15,25	8,65	99,9

In cazul poliamidelor provenind din hexametilendiamina acidului sebacic, metoda de bază descrisă mai sus trebuie modificată, deoarece acidul sebacic fiind greu solubil se separă în stare cristalină chiar în hidrolizat. In acest caz, soluția clorhidrică de la hidroliză se neutralizează în prealabil cu hidroxid diluat, iar soluția limpede se trece peste schimbătorul de ioni de hidrogen. Acidul sebacic cristalizat, separat pe schimbătorul de ioni, se eluează cantitativ prin spălare cu un amestec de metanol—apă și se determină volumetric prin metoda obișnuită. Această metodă *A* pentru analiza poliamidelor poate fi aplicată fără nici o modificare la determinarea componenților corespunzători din hidrolizatele de poliamide mixte binare și ternare, adică a hexametilen-diaminei acidului adipic, sebacic sau cetopimelic. Ca exemple se pot cita: analiza poliamidei 6 A (Nylon 66/6), a poliamidei 5 A, a igamidului 85 B etc. Metoda *B* de analiză a poliamidelor permite determinarea conținutului de aminoacid, respectiv de lactamă, în poliamidele simple și în cele mixte binare și ternare.

In acest scop, o parte alicotă din soluția de hidroliză se trece printr-un schimbător de ioni OH (wofatit L 150), care reține acizii clorhidric și dicarbonic, neutralizîndu-i; aminoacidul se trece cantitativ în eluat prin spălare cu hidroxid alcalin *n*/10 și apă, unde poate fi determinat (alături de diamina extrasă aproape cantitativ) prin metoda alcalimetrică Sörensen. Procedeul a fost verificat pe poliamidă B (Perlon, Nylon 6) și rilsan: după cum s-a arătat mai sus (tabela 4), în cazul rilsanului s-a modificat numai metoda de dezagregare.

Tabela 4

ANALIZA POLICAPROLACTAMEI ȘI A RILSANULUI

$$\text{Calcul: \% policaprolactamă} = \frac{\text{ml } 0{,}1n\ KOH \times 11{,}3 \times 1000}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

$$\text{\% rilsan} = \frac{\text{ml } 0{,}05\ n\ KOH \times 9{,}15 \times 100 \times 5}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

A. Policoprolactamă

Proba de caprolactamă (uscată), mg	KOH 0,1 *n* ml după schimbul de ioni	Policaprolactamă, %
920,2	8,20	100,7
1009,0	8,80	98,5
956,1	8,35	98,7
986,3	8,70	98,7
922,0	8,00	98,0
986,3	8,60	98,5

B. Rilsanul

Probe rilsan (uscat), mg	KOH 0,5 *n*, ml după schimbul de ioni	Rilsan, %
202,2	4,30	97,25
199,9	4,25	97,30

Importanța acestei metode de separare cromatografică prin schimb de ioni este demonstrată suficient în cazul poliamidelor simple de tip *B*. In cazul poliamidelor mixte de tipul *A* și *B* însă, metoda de mai sus combinată cu metoda *A* aduce o simplificare considerabilă a determinărilor.

Esențial este faptul că schimbătorul de ioni de hidrogen H — KPS 200 — îndepărtează aminoacizii, concomitent cu aminele din hidrolizate, astfel încît se izolează acidul dicarbonic, iar schimbătorul de ioni OH — wofatitul L 150 — izolează diaminele și aminoacidul. Metoda combinată *A* și *B* a fost verificată în cazul poliamidelor 6 A și 3 *A*, precum și al igamidului 85 B; rezultatele sînt prezentate în tabela 6.

In analiza totală a poliamidei mixte ternare „Igamid 40 B", care conține alături de caprolactamă și hexametilendiaminele acizilor adipic și cetopimelic, se recomandă pentru determinarea acizilor cetopimelic și adipic combinarea cromatografiei prin schimb de ioni cu cromatografia de repartiție. Aceasta se poate aplica și poliamidelor binare, obținute din hexametilendiamina acidului sebacic și adipic (maranyl). Acizii menționați se mai pot separa cantitativ pe suport de silicagel, utilizînd ca fază staționară apa și soluții de *n*-butanol—cloroform (ca fază mobilă; această separare nu se poate realiza în prezența diclorhidratului hexametilendiaminei. In acest caz, înainte de separarea cromatografică, hidrolizatele poliamidelor respective se trec printr-o coloană cu schimbător de ioni de hidrogen, pentru a îndepărta hexametilendiamina, iar eluatele apoase sînt trecute prin coloana de silicagel, menționată mai sus, separîndu-se acizii cantitativ.

In încheierea expunerii asupra contribuției analiștilor din R.D.G., la analiza poliamidelor trebuie menționate lucrările cele mai recente, consacrate dozării poliamidelor mixte pe bază de ε-aminocaprolactamă și acid ε-aminoundecanic. Și în acest caz ambii aminoacizi din hidrolizat pot fi dozați separat cu ajutorul schimbărilor de ioni. Făcînd uz de aciditatea diferită a celor doi aminoacizi, acidul ε-aminoundecanic se fixează pe un schimbător de ioni de H, tratat în prealabil cu o soluție tampon cu *p*H 4,25, iar acidul aminocapronic se eluează cantitativ cu apă caldă. Acest mod de a dirija lucrările a confirmat că prin ale-

gerea corectă a schimbătorilor de ioni, printr-un tratament preliminar adecvat al acestora, ca tratarea cu soluţii tampon sau saturarea cu bisulfit, cum şi prin alegerea justă a eluanţilor (apa şi toţi solvenţii organici), cromatografia prin schimb de ioni poate rezolva numeroase probleme.

Tabela 5

ANALIZA ULTRAMIDEI S

$$\text{Calcul: } \%\ \text{ultramidă S} = \frac{(a-b) - 14{,}1 \times 1000}{\text{proba (uscată) în mg}}$$

Proba de ultramidă S, mg	Consum de KOH 0,1 *n*, ml (*a*)	Consum de $AgNO_3$ 0,1 *n* ml (*b*)	(*a*–*b*) ml	Ultramidă S, %
04,7	27,90	20,84	7,06	99,1
04,7	27,95	20,65	7,30	102,4
07,6	29,30	22,00	7,30	100,4
07,6	29,50	22,25	7,25	99,8
84,4	26,60	19,60	7,00	100,3
84,4	26,65	19,75	6,90	98,8
05,7	30,20	23,00	7,20	100,9
05,7	30,15	23,10	7,05	98,8
77,8	27,50	20,60	6,90	99,5
77,8	27,45	20,50	6,95	100,2

Aplicarea cromatografiei de repartiţie la separarea acizilor din esterii micşti de celuloză şi în poliamidele mixte a fost menţionată anterior. Ca suport se poate utiliza, în afară de silicagel, pulbere de celuloză, oxid de aluminiu lanţi Wolfen (granulaţie 0,15—0,25 mm, capacitate de adsorbţie, raportată la tricrezilfosfat circa 1 mval/g). Amestecul concentrat de plastifianţi s-a trecut prin coloană, iar cromatogramia s-a developat la o viteză de scurgere a eluantului de 60—120 ml/h. Ca eluant s-au ales amestecuri de benzină 60/70 cu adaosuri de componenţi polari. Alegerea eluantului depinde, fireşte, în special de polaritatea substanţelor de separat şi se modifică de la caz la caz. Astfel, separarea dimetil- şi dioctilftalatului s-a realizat cu un amestec de benzină — eter metil-butilic = 2 : 1 ; această separare se poate efectua şi cu amestecuri de benzină—cloroform. Fracţiunile separate s-au cercetat apoi prin măsurarea indicelului de refracţie. Lucrările de mai sus au arătat totuşi că nu este posibilă o separare a mesamolului, care deranjează adesea analiza, deoarece mesamolul se repartizează în acest caz în minimum 25 de fracţiuni diferite care servesc la determinarea compoziţiei.

Cachia, Southwart şi Davison au separat parafina clorurată de esteri ai acidului fosforic şi ftalic, pe silicagel — celit 545, utilizînd ca eluant benzenul, respectiv tetraclorură de carbon, cu un adaos de 1—5% eter izopropilic.

Cromatografia de adsorbţie se poate aplica cu succes şi la determinarea amestecurilor de solvenţi pentru lacuri, în special pentru determinarea aromatelor în alifate. Conform proiectului de standard german DIN 51791, olefinele şi aromatele se pot determina pe coloană capilară, umplută cu silicagel, aplicînd un proces combinat de absorbţie-desorbţie în prezenţa unui amestec de coloranţi ca indicator

Tabela 6

ANALIZA POLIAMIDELOR MIXTE BINARE

$$\text{Calcul: \% Adipat de hexametilendiamină } (A) = \frac{(a-b) \times 11{,}3 \times 1000}{\text{proba în mg (uscată)}}$$

$$\%\ \text{Caprolactamă} = \frac{(a+c) - b \times 11{,}3 \times 1000}{\text{proba în mg (uscată)}}$$

Poliamida	Proba (uscată), mg	Consum de KOH 0,1*n* (Wofatit KPS 200), ml	Consum $AgNO_3$ 0,1*n* (Wofatit KPS 200), ml	Diferenţa, ml	*A*, %	Consum H_2SO_4 0,1*n* (Wofatit L 150), ml (*b*)	Consum KOH 0,1, *n* (Wofatit L 150), ml (*a*+*c*)	(*a*+*c*) – *b* ml	*B*, %	*A*+*B*, %
6A	912,2	30,10	25,00	5,10	62,7	4,06	7,20	3,15	38,7	101,4
6A	1224,0	26,70	20,20	6,50	60,0	4,85	9,30	4,45	41,1	101,1
6A	1005,0	27,20	21,90	5,30	59,6	3,55	7,15	3,60	40,5	100,1
6A	1020,0	37,70	32,50	5,20	57,7	2,50	6,35	3,85	42,6	100,2
3A	970,9	27,00	24,40	2,60	30,3	0,90	6,80	5,90	68,7	99,0
3A	983,5	28,90	26,30	2,60	29,9	2,10	8,30	6,20	71,2	101,1

şi policaprolactama. Primele două permit separarea mai multor amine alături de aminoacizi, cum este cazul poliamidei mixte de tipul Igamid 1 C (sare de caprolactamă AH şi sare de dicican). Policaprolactama pare a da rezultate promiţătoare la separarea fenolilor, dar separarea exactă depinde, în cea mai mare măsură, de natura policaprolactamei. Poliamidele aflate în comerţ în R.D.G., nu se pot folosi pentru scopuri cromatografice. Fenolii se separă în prezent pe silicagel umectat cu apă, folosind ca eluant ciclohexanul, dar pe viitor se întrevede posibilitatea obţinerii unor rezultate mai bune prin cromatografie gazoasă, realizîndu-se în primul rînd reducerea duratei de analiză.

În cadrul analizei maselor plastice, s-a experimentat şi cromatografia de adsorbţie propriu-zisă. Această veche metodă cromatografică se bazează pe afinitatea diferită a substanţelor faţă de adsorbant. Adsorbanţii se introduc în coloană în stare uscată, iar substanţele dizolvate într-un solvent adecvat, se trec prin coloană. Prin combinarea forţelor de adsorbţie şi desorbţie se produce de obicei dislocuirea substanţelor. Acest mod de lucru permite, de exemplu, separarea amestecurilor obişnuite de plastifianţi din comerţ. Astfel s-a reuşit separarea cantitativă a amestecurilor de dioctilftalat—tricrezilfosfat, dioctilftalat-dimetilftalat, dioctilsebacat-dinonilfosfat etc. folosind drept adsorbant Pergelul fabricat de uzinele de colode fluorescenţă. Proba cercetată se dislocuieşte cu alcool. Grupele hidrocarbonate se separă apoi, conform afinităţii lor de adsorbţie de-a lungul coloanei de silicagel, absorbind selectiv indicatorul de fluorescenţă, astfel încît diferitele grupe hidrocarbonate se delimitează. Ele se pun în evidenţă în lumină ultravioletă. Se măsoară lungimea zonelor puse în evidenţă şi pe baza acesteia se calculează direct conţinutul lor volumetric. Şi acest nou procedeu de dozare este aplicabil pe scară largă în chimia analitică a maselor plastice. El permite determinarea cu mare precizie a 1% benzen în hidrocarburile alifatice.

În încheierea consideraţiilor expuse, se va menţiona, pe scurt, modul de lucru în cazul cromatografiei gazoase, deşi lucrările experimentale în acest domeniu vor începe de abia în viitor. Din studiul datelor din literatură se conturează de pe acum faptul că cromatografia gazoasă va deveni un auxiliar indispensabil în laboratorul de analiză a maselor plastice, ceea ce va permite ca analiza maselor plastice să ţină pas cu dezvoltarea sintezei. Trebuie menţionat că Haslam şi Jeffs au realizat determinarea impurităţilor din mono- şi polimetilmetacrilaţi, prin cromatografie gazoasă. Bazîndu-se pe metoda Zeisel, ei tratează substanţa întîi cu acid iodhidric, transformînd-o în ioduri de alchil, respectiv în bromurile corespunzătoare, pe care le separă apoi prin cromatografie gazoasă. Angelis şi colaboratorii au încercat să identifice po-

limerii înalţi prin intermediul gazelor caracteristice degajate la piroliza lor. In acest scop, ei descompun polimerii înalţi în absenţa oxigenului la temperatura de 550°C şi separă gazele prin cromatografie gazoasă. Pînă în prezent, s-au analizat în acest mod acetatul de polivinil, polimetilmetacrilatul, o răşină fenolică şi o răşină pe bază de uree, un poliester, ca şi diferite tipuri de polietilenă. Un mod de lucru asemănător a fost adoptat de Davison şi colaboratorii, cu deosebirea că ei recondensează gazele de piroliză. Lewis şi Patton au aplicat separarea şi determinarea prin cromatografie gazoasă în cazul plastifianţilor esterici, acelaşi lucru fiind demonstrat şi de Hass într-o lucrare de dizertaţie.

Din această prezentare rezultă în mod clar că această tînără ramură a cromatografiei va rezolva numeroase probleme puse chimiştilor analişti în domeniul maselor plastice.

Bibliografie

1. Cachial M., Southwart D. W., Davison W. H. T., J. appl. Chem., *8*, 1958, 291—293.
2. Haslam J., Jeffs A. R., J. appl Chem., *7*, 1957, 24—32.
3. Angelis G., Ippolitti P., Spina N., Ric. sci. *28*, 1958, 1444—1450.
4. Davison W. H. T., Slaney S., Wragg A. L., Chem. and. Ind., 1954, 1356.
5. Lewis J. S., Patton H. W., Coates V. J., Noebels H. J., Fagerson J. S., Gaschromatography, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1958.
6. Hass H., Dizertaţie, Facultatea de Ştiinţe a Institutului Politehnic Aachen din Rhein-Westfalia, 30.7.1957.

O NOUĂ METODĂ GRAVIMETRICĂ RAPIDĂ PENTRU DOZAREA ARGINTULUI

Prof. dr. E. Popper, L. Popa, V. Junie şi L. Roman

Literatura de specialitate indică diverse metode pentru dozarea argintului. Amintim dintre aceste metode metodele volumetrice [1] de dozare cu halogenuri sau pseudohalogenuri. Tot volumetric se mai poate doza argintul după o metodă elaborată de P. Spacu şi Th. I. Pirtea [2], utilizîndu-se nitroprusiat de sodiu în prezenţa eozinei ca reactiv de adsorbţie.

O altă categorie de determinări a ionului de argint este formată de metodele gravimetrice [3]. Datorită faptului că metodele clasice, atît volumetrice cît şi gravimetrice, necesită un timp de lucru destul de lung, s-au căutat metode rapide pentru dozarea argintului. În general, aceste metode sînt gravimetrice rapide şi dozează argintul fie în stare elementară, fie sub forma unor combinaţii complexe sau săruri, în special cu reactivi organici.

Sub formă de element, argintul se poate doza după metoda instituită de Berg [4] prin precipitare cu tionalida. Precipitatul obţinut se calcinează la argint metalic. Metoda nu este precisă şi durează un timp îndelungat.

I. Grecu [5] a propus o metodă gravimetrică rapidă de dozare a argintului ca element, prin reducerea acestuia cu amidopirină în mediu neutru.

Tot sub formă de element, argintul se poate doza prin metode ce utilizează şi alte substanţe organice reducătoare, cum ar fi : aldehida formică [6], acidul formic [7], diverşi hidraţi de carbon, cum şi sarea de sodiu a acidului anhidrometilencitraconic [8].

Argintul se mai poate doza şi cu ajutorul unor reactivi organici, cu care formează combinaţii ce pot fi cîntărite direct după o prealabilă uscare în etuvă la 110°C. Astfel, se pot folosi în acest scop 2-mercaptobenzimidazolul [9], mercaptobenztiazolul [10], rodamina [11], nitrozopentacianferatul de sodiu [12] etc.

Alte metode pentru dozarea argintului sînt cele care utilizează unele combinaţii complexe ale argintului, care prezintă avantajul de a avea solubilităţi foarte reduse, greutăţi moleculare mari şi pot fi cîntărite direct, după o prealabilă spălare cu alcool, eter şi uscare la vid. Dintre aceste metode menţionăm pe acelea în care se dozează argintul sub forma combinaţiilor :

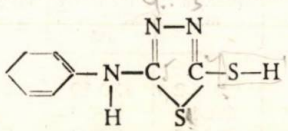
$[AgI_2]\ [CuPn_2]$ [13], $[Ag(CNS)_2] \cdot [Co\ en_2\ (CNS)_2]$ (14) şi

$[AgI_2]\ [Cr_4 \cdot (OH)_6\ en_6]\ I_4$ [15].

În lucrarea de faţă se utilizează pentru dozarea argintului reactivul organic 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4, tiodiazolul, care face parte din clasa mercaptanilor. El se încadrează în grupa celor cinci reactivi luaţi în studiu de Laboratorul de Chimie Analitică al Facultăţii de Farmacie din Cluj, pentru cercetarea comportării cationilor metalelor grele, în vederea elaborării unei noi scheme de separare.

Pînă în prezent s-au studiat următorii ioni : plumbul [16], mercurul [17], cadmiul [18], bismutul [19], cuprul [20], pentru care s-au stabilit metode de dozare, în majoritate gravimetrice, rapide.

Redăm alăturat formula reactivului întrebuinţat, sinteza şi proprietăţile lui sînt prezentate în mod schematic într-una din lucrările publicate anterior *).



Greutate moleculară = 209,278

Acest mercaptan formează cu ionii de argint un precipitat alb, cristalin, stabil, insolubil în alcool şi eter, dar solubil în acid azotic la cald.

Din precipitatul de mercaptidă obţinută s-au dozat elementele argint şi sulf, pentru a ne verifica presupunerea că structura combinaţiei obţinute este analogă celorlalte mercaptide studiate.

Sulful a fost dozat gravimetric rapid sub formă de $BaSO_4$ după o prealabilă oxidare cu $KMnO_4$ în mediu alcalin, iar argintul s-a dozat volumetric după Volhard şi gravimetric, rapid, sub formă de AgCl. Media rezultatelor obţinute sînt prezentate în tabela 1.

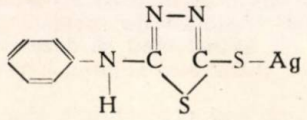
Tabela 1

Element dozat	Determinat experimental, %	Calculat, %	Δ, %
Ag	34,08	34,12	— 0,04
S	20,41	20,29	+ 0,12

Datele tabelei de mai sus arată că o moleculă de mercaptan se combină cu un ion de argint, deci

*) *Revista de Chimie*, nr. 6, 1958, p. 230.

formula de constituţie a mercaptidei formate (întrutotul analogă celorlalte studiate pînă în prezent) este următoarea :



Greutatea moleculară = 16,164

Pe baza macromoleculei obţinute şi a comportării ei, s-a instituit noua metodă de dozare a argintului.

Prepararea reactivului

Se dizolvă la cald 1 g de 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-tiodiazol în 100 ml alcool şi se filtrează, dacă este necesar. Soluţia de reactiv se păstrează în flacoane bine închise şi la întuneric, deoarece mercaptanul sub influenţa oxigenului atmosferic se oxidează parţial la disulfură.

Modul de lucru. Soluţia, care conţine ionii de argint, se tratează cu 10 ml acool şi se încălzeşte pe baie de apă. Se adaugă picătură cu picătură din soluţia de reactiv, încălzită în prealabil, agitînd continuu cu o baghetă, pînă la precipitarea cantitativă. Se obţine un precipitat alb cristalin. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas şi se lasă pe baie 5—10 min pentru depunerea precipitatului. Se filtrează prin creuzet filtrant, se spală cu alcool de 50% cald, apoi cu 5—10 ml alcool de 96%, cu 3—5 ml eter, se usucă la vid şi se cîntăreşte.

Factor de transformare 0,34124 (1,53306).

Determinările s-au efectuat măsurînd cu micro-biureta diferite probe dintr-o soluţie titrată de azotat de argint. Titrul soluţiei s-a obţinut făcînd media aritmetică dintre cîntărirea exactă a azotatului de argint p.a., dozarea gravimetrică rapidă sub formă de AgCl şi dozarea conductometrică.

Tabela 2

DOZAREA ARGINTULUI CU SOLUŢIE ALCOOLICĂ DE 2-MERCAPTO-5-ANILINO-1, 3, 4-TIODIAZOL

Nr. crt.	Soluţie Ag, ml,	Argint teoretic, g	Mercaptidă, g	Argint determ. experimental, g	Diferenţă, mg	Δ, %
1	10	0,1081030	0,3167	0,1080700	— 0,0330	— 0,03
2	9	0,0972927	0,2852	0,0973220	+ 0,0293	+ 0,03
3	8	0,0864824	0,2542	0,0867440	+ 0,2616	+ 0,30
4	7	0,0756721	0,2225	0,0759260	+ 0,2539	+ 0,33
5	6	0,0648618	0,1906	0,0650400	+ 0,1782	+ 0,27
6	5,5	0,0594566	0,1740	0,0593760	— 0,0806	— 0,13
7	4,5	0,0486463	0,1424	0,0485922	— 0,0541	— 0,11
8	5	0,0540515	0,1578	0,0538475	— 0,2040	— 0,37
9	4	0,0432412	0,1270	0,0433370	+ 0,0958	+ 0,22
10	3,5	0,0378360	0,1112	0,0579454	+ 0,1094	+ 0,28
11	3	0,0324309	0,0952	0,0324862	+ 0,0553	+ 0,17
12	2,5	0,0270257	0,0792	0,0270263	+ 0,0006	+ 0,002
13	2	0,0216206	0,0634	0,0216345	+ 0.0139	+ 0,06

Interpretînd rezultatele obţinute la dozarea argintului prin intermediul calculului statistic, obţinem următoarele date : $M = 100,07$ $S^2 — 3,98 \cdot 10^{-2}$ $P\ \% = 1,18 \cdot 10^{-1}$ n 13.

Pentru obţinerea datelor statistice s-a calculat media valorilor Ag % pe care nu le-am trecut în tabele, ele reieşind din △ %.

Din rezultatele cuprinse în tabela 2, cum şi din datele statistice, se constată că media propusă este exactă, erorile fiind cuprinse în limitele erorilor experimentale. Rezultatele obţinute dovedesc că metoda instituită de noi este sensibilă, iar în condiţiile descrise se poate efectua şi semimicrodozarea argintului. Credem că datorită greutăţii moleculare mari a mercaptidei obţinute, metoda va permite şi microdozarea argintului. Noi am urmărit calitativ sensibilitatea acestui reactiv şi am găsit că limita de diluţie este de 8 γ/ml.

Deoarece reactivul 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-tiodiazol este solubil în alcool, acetonă, hidroxizi alcalini etc. am studiat şi comportarea argintului faţă de soluţia apoasă a mercaptidei de sodiu şi am stabilit condiţiile optime pentru dozarea acestui ion în mediu apos.

Tabela 3

DOZAREA ARGINTULUI CU SOLUŢIE APOASĂ DE MERCAPTIDĂ DE SODIU

Nr. crt.	Soluţie (ml) sau substanţă, g	Ag calculat, g	Mercaptidă, g	Ag determinat experimental, g	Diferenţă, g	Δ, %
1	8	0,0864824	0,2532	0,0864020	— 0,0804	— 0,09
2	7	0,0756721	0,2212	0,0754833	— 0,1888	— 0,24
3	6	0,0648618	0,1905	0,0650057	+ 0,1439	+ 0,22
4	5	0,0540515	0,1586	0,0541200	+ 0,0685	+ 0,12
5	5	0,0540515	0,1580	0,0539162	— 0,1353	— 0,25
6	5	0,0540515	0,1588	0,0541887	+ 0,1372	+ 0,22
7	4	0,0432312	0,1270	0,0433370	+ 0,0958	+ 0,22
8	3,5	0,0378360	0,1113	0,0379809	+ 0,1441	+ 0,38
9	3	0,0324309	0,0952	0,0324862	+ 0,0553	+ 0,17
10	2,5	0,0270257	0,0790	0,0269581	— 0,0676	— 0,25
11	2	0,0216206	0,0634	0,0216345	+ 0,0139	+ 0,06
12	0,1012	0,0642628	0,1882	0,0642214	— 0,0414	— 0,06
13	0,0955	0,0606428	0,1782	0,0608087	+ 0,1659	+ 0,27
14	0,0788	0,0500389	0,1470	0,0501625	+ 0,1236	+ 0,24
15	0,0532	0,0337823	0,0993	0,0338854	+ 0,1031	+ 0,30

Ionii de argint formează cu mercaptida de sodiu un precipitat alb, amorf, insolubil în apă, alcool şi eter.

Şi de data aceasta, pentru stabilirea formulei mercaptidei obţinute, am dozat elementele sulf şi argint din precipitat, prin metodele menţionate mai sus, iar din rezultatele obţinute am constatat că şi în aceste condiţii se formează aceeaşi combinaţie ca şi în mediu alcoolic, aşa cum de altfel ne şi aşteptam.

Prepararea reactivului

Se tratează într-un pahar 1 g 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-tiodiazol cu 40 ml soluţie de bioxid de sodiu 0,1 *n* adăugaţi în porţiuni mici. Soluţia se agită bine cu o baghetă, se diluează cu 60 ml apă, se încălzeşte uşor pe baia de apă, apoi se filtrează pentru a îndepărta excesul de mercaptan. Reactivul preparat în aceste condiţii se oxidează cu uşurinţă la disulfură. Din aceste motive, soluţia se prepară la nevoie sau se conservă cel mult 3—4 zile în flacoane bine închise şi la întuneric. Dacă în acest timp s-a

separat disulfura sub forma unui percipitat galben, ea se îndepărtează prin filtrare, iar soluţia se poate utiliza în continuare.

Modul de lucru. Soluţia ce conţine ionii de argint se încălzeşte pînă aproape de fierbere. Se adaugă picătură cu picătură reactivul încălzit în prealabil, agitînd continuu cu bagheta pînă la precipitarea cantitativă. Se obţine un precipitat alb amorf total. Se lasă pe baia de apă circa 15 min, pentru aglomerarea precipitatului şi se filtrează cald printr-un creuzet filtrant. Precipitatul se spală cu apă caldă pentru îndepărtarea urmelor de reactiv, apoi cu 3—5 ml alcool; se usucă la etuvă timp de circa 30 min şi se cîntăreşte.

Factor de transformare = 0,34124 (1,53306)).

Durata unei determinări în aceste condiţii este de circa 80 min.

În tabela 3 sînt indicate datele experimentale obţinute prin această variantă. Probele au fost efectuate fie cîntărind la balanţa analitică azotat de argint p.a., fie măsurînd cu microbiureta volume diferite din aceeaşi soluţie titrată.

Aplicînd calculul statistic, obţinem următoarele valori:

$M = 100{,}09 \quad S^2 = 4{,}577 \cdot 10^{-2} \quad P\,\% = 1{,}175 \cdot 10^{-1} \quad n = 15$

Interpretînd datele din tabela 3, cum şi cele statistice, ajungem la aceleaşi concluzii în ceea ce priveşte precizia şi sensibilitatea variantei descrise, ca şi în cazul datelor din tabela 2. Deci, dozarea argintului prin această variantă este precisă.

Comparînd cele două metode de lucru constatăm următoarele: ambele prezintă aceeaşi sensibilitate şi precizie. Metoda de dozare a argintului în mediu alcoolic este mai rapidă decît dozarea cu mercaptida de sodiu, deoarece, în primul caz, precipitatul se usucă la vid, iar în cazul al doilea, la etuvă. De asemenea, aspectul precipitatului diferă. La precipitarea cu soluţie alcoolică de mercaptan, se obţine un precipitat cristalin, iar cu mercaptida de sodiu se obţine un precipitat amorf. O altă deosebire constă în prepararea reactivilor şi stabilitatea lor. La prepararea soluţiei de mercaptidă de sodiu pentru a se obţine un reactiv corespunzător, se adaugă o oarecare cantitate de mercaptan în exces, ceea ce evident înseamnă o pierdere. De asemenea, după cum am mai arătat, reactivul preparat în aceste condiţii se oxidează uşor la disulfură şi în scurt timp nu mai este corespunzător, deci se recomandă prepararea reactivului la nevoie. Pentru a nu avea pierderi prea mari de reactiv, este bine să se calculeze aproximativ cantitatea de reactiv ce trebuie preparată pentru determinarea respectivă.

Din aceste motive se pare că varianta a doua de dozare a argintului este dezavantajoasă, în cazul cînd se fac dozări sporadice de argint. Ea însă devine avantajoasă atunci cînd se dozează argintul în serie. Metoda de dozare a argintului cu soluţie alcoolică de mercaptan s-ar părea neeconomică, datorită consumului mare de alcool. Alcoolul însă se poate recupera şi reutiliza.

Concluzii

Metoda propusă de noi pentru dozarea gravimetrică rapidă a argintului prin intermediul reactivului 2-mercapto-5-anilino-1, 3, 4-tiodiazol prezintă următoarele avantaje:

1. Datorită greutăţii moleculare mari a mercaptidei obţinute metoda este exactă, erorile încadrîndu-se în limitele erorilor experimentale.

2. Este sensibilă (încercările calitative au arătat că limita de diluţie este de 8 γ ioni de argint pe ml).

3. Este simplă, uşor de mînuit şi rapidă, timpul necesar pentru o determinare fiind de 45 min pentru dozarea cu soluţie alcoolică de mercaptan şi de 80 min pentru dozarea cu mercaptidă de sodiu (această diferenţă de timp provine din modul diferit de uscare a precipitatelor).

4. În lucrarea de faţă se propun două variante pentru dozarea argintului. Datorită caracteristicilor pe care le prezintă aceste variante, pentru cazul cînd se dozează argintul în mod sporadic, propunem utilizarea soluţiei alcoolice de mercaptan ca reactiv de precipitare, iar atunci cînd se dozează argintul în serie, propunem utilizarea soluţiei apoase de mercaptidă de sodiu.

5. Sinteza reactivului utilizat este simplă şi reproductibilă în orice laborator de chimie, reclamînd aparatură redusă şi materii prime uşor accesibile.

Laboratorul de Chimie Analitică
Facultatea de Farmacie-Cluj

Bibliografie

1. Charlot G., Bézier D., Analyse quantitative minérale, Paris, p. 389, 1955.
   Liteanu C., Manual de chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ed. Tehn., Bucureşti, 1956, p. 410—415.
2. Spacu P., Pirtea I., Rev. Chim., nr. 8, 1956, p. 481.
3. Charlot G., Bézier D., Analyse quantitative minérale, Paris, p. 390, 1955.
   Macarovici C. Manual de chimie analitică cantitativă. Gravimetria, Ed. Tehn., Bucureşti, 1956, p. 125—127, 154.
4. Berg R., Z. anal. Chem., 1938, vol. **115**, p. 204.
5. Grecu I., Contribuţii la dozarea argintului ca element. Rev. Chim. nr. 11, p. 646.
6. Taran E. R., Chem. Abstr. 1936, vol. **30**. p. 7487.
7. Quartarolli A., Chem. Abstr., 1912, vol. **6**, p. 1417.
8. Vanino L., Guiot O., Arch. Pharm., 1926, vol. **264**, p. 98.
9. Kuras M., Chem. Obz., 1938, vol. **13**, p. 95.
10. Ubaldini Ivo, Nebbia L., Ann. chim. (Roma), 1951, vol. **41**, p. 181 : C. A. 1951, p. 941.
11. Feigl F. şi Pollak J., Mickrochemie, 1926, vol. **4**, p. 185 ; C. A. 1927, vol. **21**, p. 2633.
12. Spacu P., Pirtea I., Rev. Chim., nr. 8, 1956, p. 483.
13. Spacu G. şi Spacu P., Z. Anal. Chem. 1932, vol. **90**, p. 182.
14. Spacu P., Z. anal. Chem. 1935, vol. **103**, p. 370.
15. Spacu G. şi Antonescu El., Rev. Univ. „C. I. Parhon", vol. **3**, nr. 5—6.
16. Popper E., Junie V., Popa L., Stud. cerc. chim., 1956, 1—4. **VII**, p. 89.
    Popper E., Ariton N., Crăciuneanu R., Stud. cerc. chim., 1956, 1—4, **VII**, p. 85.
    Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Studii şi cercetări de chimie, 1957, 3—4. **VIII**, p. 269.
17. Popper E., Ariton N., Proinov L., Crăciuneanu R., Rev. Chim., nr. 9, 1957, p. 594.
    Popper E., Crăciuneanu R., Ariton N., Rev. Chim., nr. 4, 1958, p. 216.
18. Popper E.. Popa L., Junie V., Roman L., Rev. Chim., nr. 11, 1957, p. 714.
    Popper E., Popa L., Junie V., Roman L., Rev. Chim., nr. 6, 1958, p. 300.
    Popper E., Popa L.. Junie V., Roman L., Rev. Chim., nr. 6, 1958, p. 302.
19. Popper E., Junie V.. Popa L., Roman L., O nouă metodă de dozare colorimetrică a bismutului (sub tipar).
20. Popper E., Proinov L., Crăciuneanu R., Dozarea gravimetrică a cuprului prin intermediul 2-mercapto-5-anilino-1, 3. 4-tiodiazolului, Rev. Chim., nr. 6, 1959, p. 349.
    Popper E., Proinov L., Crăciuneanu R., Comportarea cuprului faţă de: Monoalilhidrazodicarbontioamidă, Monofenilhidrazodicarbontioamidă şi Mononaftilhidrazodicarbontioamidă, Rev. Chim., nr. 9, 1959, p. 527.

OBȚINEREA LACTATULUI DE SODIU DIN LACTAT DE CALCIU

Conf. dr. ing. E. Kimmel și asist. ing. T. Duduță

Problema înlocuirii glicerinei a fost pusă de multă vreme. Studiile făcute au dus la o serie de produși, dintre care cei mai reușiți au fost lactații alcalini. sub formă de soluții apoase concentrate, cunoscuți sub numele de „Perglicerină" (soluția apoasă de lactat de sodiu) și „Perkaglicerină" (soluție de lactat de potasiu). Avînd în vedere că dintre lactații alcalini cel mai accesibil este cel de sodiu, s-a studiat posibilitatea obținerii lactatului de sodiu, întrebuințînd lactat de calciu și carbonat de sodiu, ca materii prime.

Lactatul de sodiu este o substanță solidă, de culoare albă, care se transformă ușor într-un lichid siropos, fiind foarte avid de apă. .Sub formă de soluție el este vîscos, incolor sau slab colorat în galben, cu gust sărat, rezistent la temperaturi pînă la + 150°C, punct de înghețare coborît și cu caracter higroscopic.

Primele determinări ale constantelor fizice au fost făcute fără o exactitate scrupuloasă a instrumentelor, ele fiind însă interesante în comparație cu glicerina. Aceste date comparative arată că principalele constante fizice, punctul de înghețare și viscozitatea sînt mai avantajoase în cazul folosirii lactatului de sodiu.

Apariția acestui înlocuitor a dus la folosirea lui pe scară largă, atît datorită asemănării unor proprietăți fizice (viscozitate, punct de înghețare și higroscopicitate), cu glicerina, cît și datorită prețului său redus.

Soluția de lactat de sodiu este folosită ca lichid de frînă, lichid de răcire, lichid antiger, purtător de căldură la calorifere ; de asemenea, în tăbăcării, la înmuierea pielii, în industria textilă la apretură și imprimat, la fabricarea cernelurilor de tipar, la umidificarea tutunului și, pe scară redusă în scopuri medicale.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem obținerea lactatului de sodiu folosind ca materii prime lactatul de calciu și carbonatul de sodiu. Procedeul preconizat prezintă avantajul că evită consumul unei cantități echivalente de acid sulfuric pentru a obține mai întîi acidul lactic liber și apoi neutralizarea acestuia cu carbonat de sodiu.

Reacția de formare :

$$(CH_3 - CHOH - COO)_2Ca + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\ CH_3 - CHOH - COONa + CaCO_3$$

este un echilibru heterogen, în faza lichidă influențat de concentrația inițială a componenților.

Dozarea calciului din soluție a fost făcută prin precipitarea cu oxalat de amoniu și dozarea oxalatului de calciu format cu MnO_4K $n/100$. Deoarece interesează numai calciul legat sub formă de lactat de calciu, am determinat solubilitatea carbonatului de calciu în prezența lactatului de sodiu (în aceleași condiții de concentrație și temperatură ca și în probele anterioare) iar prin scăderea cantității de calciu găsite în soluție în acest caz, din cantitatea totală de calciu am dedus cantitatea de calciu legat sub formă de lactat.

Determinările au fost făcute la un ultratermostat, la temperaturile de 20, 40, 60, 80 și 100° C, lucrîndu-se cu cantități stoechiometrice. Din rezultatele obținute, redate în tabela 1 se vede că ridicarea temperaturii are o influență favorabilă și că randamentul maxim se obține la fierbere. Determinările au fost făcute imediat după precipitare.

Tabela 1

Temperatura, în °C	20	40	60	80	100
Randament, %	97,27	97,65	98,16	98,80	99,45

Diferențele între valorile randamentului sînt cauzate de variația vitezei de reacție în funcție de temperatură. Pentru confirmarea acestui fapt au fost făcute determinări după precipitare și după o ședere de cinci zile. Aceste determinări au dus la rezultatele redate în tabela 2.

Tabela 2

Temperatura, în °C	20	100
Randament, %	99,43	99,55

Determinarea influenței excesului de carbonat de sodiu a fost făcută la temperatura optimă de 100° C și a rezultat că reacția este practic complet deplasată spre dreapta, pentru un exces de 2% carbonat de sodiu.

Odată stabilită aceste condiții inițiale, am trecut la precizarea condițiilor tehnologice care influențează modul de lucru :

— tehnica precipitării și durata fierberii după precipitare ;

— concentrațiile reactanților.

Încă de la începutul studiului stabilirii condițiilor tehnologice s-a pus problema controlului fabricației, și anume a dozării lactatului de sodiu din soluție. Metodele găsite în literatură neaducînd rezultate concordante, a fost necesar să se conceapă o nouă metodă de dozare, care să elimine erorile ce le-au dat metodele cunoscute. Această metodă constă în punerea în libertate a acidului lactic cu acid sulfuric $n/1$ în exces determinat, oxidarea acidului lactic cu perhidrol la aldehidă acetică și eliminarea acesteia la fierbere. După oxidarea completă și eliminarea aldehidei acetice se titrează acidul sulfuric liber cu hidroxid de sodiu $n/1$, la rece și prin diferență se determină conținutul în lactat de sodiu.

La stabilirea condițiilor tehnologice, în prima parte s-a urmărit determinarea *modului de adăugare a soluțiilor și a timpului de fierbere* după terminarea precipitării. În această serie de probe s-a lucrat cu soluții de lactat de calciu de 20% și carbonat de sodiu de 10%. Precipitarea a fost făcută la fierbere, soluția de carbonat de sodiu fiind adăugată la soluția de lactat de calciu, sub continuă agitare (soluția de lactat de calciu spumează puternic la adăugarea dintr-o dată a unei cantități mai mari de soluție de carbonat de sodiu), agitarea ajutînd la omogenizarea soluției și la spargerea spumei.

Probe filtrate imediat după precipitare și după 10, 20 și 30 de minute de fierbere după precipitare, au arătat că viteza de filtrare nu este influențată de timpul de fierbere. Filtrarea s-a făcut la vid și a decurs cu o viteză destul de mare.

La determinarea concentrației soluțiilor reactanților s-a urmărit stabilirea concentrației maxime, în scopul de a evita soluții prea diluate la prelucrarea mai departe în faza de concentrare.

Din încercările făcute s-a constatat că nu sînt indicate concentrații de carbonat de sodiu mai mari de 25%, deoarece acestea sînt greu de manipulat din cauză că apare faza solidă. Pe măsură ce crește concentrația soluției de carbonat de sodiu, scade

cantitatea de lactat de sodiu din filtrat şi se măreşte cea reţinută de precipitat.

Am luat constant concentraţia de carbonat de sodiu optimă găsită în determinarea anterioară de 25% şi am lucrat cu soluţii de lactat de calciu între 10 şi 30%. Soluţia de lactat de calciu de 30% nu este indicată deoarece la fierbere spumează puternic şi, în plus, soluţia corespunzătoare a produsului tehnic are o fluiditate scăzută din cauza impurităţilor conţinute.

Ca şi la seria precedentă, s-a constatat că o creştere a concentraţiei soluţiei de lactat de calciu determină o scădere a cantităţii de lactat de sodiu din filtrat şi o mărire a cantităţii reţinute în precipitat. În urma acestei experimentări, am considerat soluţia de 20% lactat de calciu ca fiind cea mai indicată.

Influenţa concentraţiei reactanţilor asupra vitezei de filtrare este mică şi pentru concentraţiile optime de 25% carbonat de sodiu şi 20% lactat de calciu, avem o viteză de filtrare bună.

În aceste condiţii, precipitatul reţine circa 11% din lactatul de sodiu format. Această cantitate nu poate fi considerată o pierdere, deoarece precipitatul se spală cu apă fierbinte şi apele de spălare pot fi folosite fie la prepararea soluţiei de lactat de calciu, fie trecute la concentrare, împreună cu soluţia primară.

Prin reacţia dintre lactatul de calciu şi carbonatul de sodiu, în condiţiile stabilite, se obţine o soluţie de lactat de sodiu de culoare ce variază de la galben foarte slab la brun închis, în funcţie de lactatul de calciu iniţial. Soluţia se concentrează în vid pînă la un conţinut de 60%, cînd se obţine un lichid siropos de consistenţa glicerinei.

În ultima parte a lucrării ne-am ocupat de obţinerea *lactatului de sodiu* folosind cristale de lactat de calciu obţinute prin cristalizarea din plămada fermentată sau direct de la plămada fermentată, rezultată la fermentaţia lactică.

1. Lactat de sodiu din plămada fermentată

S-a folosit o plămadă cu 12,82% lactat de calciu, care a fost filtrată prin vată de sticlă. Soluţia a fost adusă la fierbere şi din cauză că a fost diluată, am considerat mai avantajos să adăugăm carbonatul de sodiu în stare de pulbere, în porţiuni mici, agitînd continuu. După adăugarea carbonatului de sodiu, s-a continuat fierberea şi agitarea circa 5 min, pentru a evita o reacţie incompletă din cauza carbonatului de sodiu, nedizolvat sau înglobat de precipitatul de carbonat de calciu. După concentrarea soluţiei în vid, s-a obţinut un lichid vîscos de 60% lactat de sodiu, de culoare brun-negru, din cauza impurităţilor solubilizate din materia primă : dextrine, zaharuri, proteine etc.

După o serie de încercări pentru a obţine o calitate superioară, am ales metoda cu sulfat feros şi hidroxid de calciu. Precipitatul de hidroxid feros ce se formează reţine în mare măsură impurităţile din soluţia de lactat de calciu, obţinîndu-se o suspensie ce filtrează foarte uşor. Soluţia filtrată este de culoare galben deschis pînă la incolor, în funcţie de cantitatea de sulfat feros folosită. Pentru a elimina culoarea soluţiei am experimentat procedeul cu bioxid de sulf care este însă reţinut puternic în soluţie şi cel cu cărbune activ care dă rezultate bune.

Folosind ultima metodă de purificare şi decolorare s-a procedat în felul următor :

2. Lactat de sodiu din cristale purificate de lactat de calciu.

Sulfatul feros s-a dizolvat la circa 80° C în soluţia de lactat de calciu, formînd lactatul feros şi sulfatul de calciu. S-a adăugat apoi, la cald, hidroxid de calciu în formă de lapte de var de circa 30% pînă la reacţia alcalină. Lactatul de fier trece din nou în lactat de calciu şi fierul precipită sub formă de hidroxid feros. Suspensia se filtrează la cald şi se introduce bioxid de carbon pentru a elimina hidroxidul de calciu solubilizat. Se decolorează cu 1% cărbune activ, la circa 80° C şi se concentrează pînă la circa 25% lactat de calciu (exprimat în anhidru) La răcire cristalizează lactatul de calciu.

Lactatul de calciu purificat este apoi prelucrat în lactat de sodiu. Excesul de carbonat de sodiu necesar reacţiei este neutralizat cu acid lactic, soluţia fiind decolorată cu 1% cărbune activ şi trecută la concentrare. După concentrare se face o nouă decolorare cu 1% cărbune activ, obţinîndu-se final o soluţie incoloră de 60% lactat de sodiu.

Încercările făcute în laborator au arătat că pentru a obţine o purificare satisfăcătoare a lactatului de calciu, nu este necesară cantitatea echivalentă de sulfat feros, ci se poate obţine un efect bun folosind chiar de zece ori mai puţin sulfat feros.

Aşa, de exemplu s-a folosit un lactat de calciu tehnic cristalizat cu 69,22% şi s-a purificat cu 10% din cantitatea echivalentă de sulfat feros. S-a lucrat apoi în continuare în modul descris mai sus şi la concentrare s-a obţinut o soluţie de 60% lactat de sodiu, incoloră.

3. Lactat de sodiu direct din plămada purificată de lactat de calciu.

Întrucît plămada conţine multe impurităţi, a trebuit să mărim cantitatea de sulfat feros necesară purificării, în două etape cu cîte 10% sulfat feros. Plămada a fost folosită direct la obţinerea lactatului de sodiu, decolorîndu-se cu 1% cărbune activ înainte şi după concentrare. S-a obţinut final o soluţie de 60% lactat de sodiu de culoare galbenă.

În urma acestor experimentări, considerăm că pentru a obţine o soluţie de lactat de sodiu purificat, trebuie să folosim ca materie primă lactatul de calciu obţinut prin cristalizare din plămada fermentată. Pentru lactatul de sodiu tehnic, recomandăm procedeul pornind direct din plămadă.

DIN ACTIVITATEA ASIT

Secţia de Chimie şi Construcţii de maşini ale Consiliului Central ASIT au organizat în zilele de 11 şi 12 decembrie 1959, o consfătuire cu tema : *„Maşini şi utilaje pentru industria chimică“.*

*

Secţia de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T. a organizat în zilele de 18 şi 19 decembrie 1959, o consfătuire cu tema : *Coroziunea şi combaterea ei“.*

Secţia de Chimie a Consiliului Central A.S.I.T., prin Secţia de Chimie Analitică, a organizat în zilele de 21 şi 22 decembrie 1959, o sesiune de comunicări ştiinţifice cu tema : *„Metode de analiză pentru dozarea elementelor rare şi disperse“.*

H. Aftalion, N. Keim şi M. Sterescu:

Dozarea *p*-acetil-amino-fenolului (panadol). *p*-Acetil-amino-fenolul este un analgezic de sinteză care poate înlocui fenacetina.

Deoarece în literatura de specialitate nu s-au găsit indicaţii privind dozarea produsului, s-au experimentat iniţial metoda bromatometrică şi metoda de titrare cu monoclorură de iod după prealabilă hidroliză. Ambele metode s-au dovedit necorespunzătoare pentru acest produs.

În continuare s-a studiat metoda de titrare în mediu neapos, cu soluţie benzen-metanolică de metoxid de sodiu sau potasiu, folosind ca dizolvant dimetilformamidă, iar ca indicator azo-violet. Metoda s-a dovedit a fi corespunzătoare; eroarea nu depăşeşte $\pm 1\%$. Metoda, deşi precisă, este totuşi dificilă ca aplicaţie, deoarece necesită o anhidrizare perfectă a reactivilor.

Metoda potenţiometrică stabilită de noi, întruneşte atît condiţia exactităţii, cît şi pe aceea a simplităţii. Circa 0,16 g substanţă se dizolvă în 50 ml HCl 10% şi se refluxează o oră şi jumătate prin încălzire pe sită. Soluţia rezultată se aduce cantitativ cu 50 ml HCl 10% într-un pahar Berzelius de 250 ml. Se adaugă 5 g bromură de potasiu şi se titrează potenţiometric cu $NaNO_2$ $n/10$, folosind ca sistem de electrozi: calomel-platină. Se adaugă iniţial 10 ml titrant; se observă o variaţie de potenţial de circa 100 mV. Se aduce acul galvanometrului la 0 şi se continuă titrarea adăugîndu-se cîte 0,1 ml titrant, aşteptîndu-se de fiecare dată cîte 1 minut. La punctul de echivalenţă se observă un salt de circa 100 mV.

O titrare pe produsul nehidrolizat permite aprecierea procentului în amină liberă.

Eroarea metodei nu depăşeşte $\pm 1\%$.

P. Ştefănescu: **Metodă colorimetrică de determinare a vanadiului.** Pentru tehnica modernă, determinarea vanadiului existent în cantităţi relativ infime în diverse substanţe, constituie o analiză care se efectuează destul de frecvent. După cum se ştie, determinarea vanadiului se poate face: volumetric (prin reacţii de oxido-reducere), potenţiometric şi colorimetric.

Metodele volumetrice şi potenţiometrice sînt folosite cu succes în cazul unui conţinut relativ mare de vanadiu în probă (5—10 mg). Pentru cantităţi mai mici sînt mai indicate metodele colorimetrice. Dintre acestea, trei metode sînt importante:

— Metoda bazată pe formarea sulfatului peroxivanadic $[VO_2]_2[SO_4]_3$ colorat în roşu, prin reacţia compuşilor de vanadiu cu apă oxigenată, în prezenţa acidului sulfuric. Prezenţa Ti (IV) stînjeneşte determinarea; sensibilitatea 50 p.p.m.

— Metoda bazată pe formarea complexului fosfovanadowolframic; vanadiul sub formă de vanadat de sodiu se tratează cu acid fosforic şi wolframat de sodiu. Metoda este mult mai precisă şi mai sensibilă dacă se lucrează la 450 mμ: limită de sensibilitate 0,2 p.p.m. de vanadiu. Ionii care stînjenesc determinarea sînt: Sn (IV), Ti (IV), Zr (IV), Bi (III) şi Sb (III).

— Metoda colorimetrică cu ajutorul indicatorilor de oxidoreducere, roşu de tripan şi fuxină; se pot determina 0,1—2,5 mg vanadiu.

Examinînd metodele expuse mai sus, rezultă următoarele:

— metoda cu apă oxigenată este puţin sensibilă, dar nu este stînjenită decît de prezenţa Ti^{4+};

— metoda bazată pe formarea complexului fosfovanadowolframic este foarte sensibilă, dar este stînjenită de numeroşi cationi; pentru separarea acestora sînt necesare operaţii complicate;

— metoda cu ajutorul indicatorilor de oxido-reducere nu este specifică şi este puţin sensibilă.

Date fiind cele de mai sus, am considerat că este necesară punerea la punct a unei metode suficient de sensibile, exactă şi rapidă, iar determinarea să se poată efectua şi în prezenţa ionilor care însoţesc de obicei vanadiul, fără a fi necesară separarea lor.

Se ştie că reacţiile sensibile de culoare, caracteristice prin faptul că atunci cînd reactivul necolorat şi condiţiile sînt bine alese, elementul care participă la început sub forma unei combinaţii slab colorate, trece într-un produs colorat intens.

Astfel, prin reacţia soluţiilor diluate ale sărurilor de vanadiu incolore sau slab colorate, cu acidul pirocatechin-sulfonic, se formează un produs albastru intens, a cărui culoare este de mii de ori mai intensă decît culoarea altor combinaţii ale vanadiului.

În urma experienţelor efectuate, s-a stabilit că reacţia este selectivă pentru vanadiu şi nu este dată de elementele: Al, Bi,Sn, Hg, Sb. Ti şi Zr. Intensitatea culorii este proporţională, pînă la o limită, cu concentraţia în vanadiu, adică urmează legea lui Beer; ea este independentă de cantitatea de reactiv adăugat.

Sensibilitatea metodei: 0,5 — 1 p.p.m.

Reactivi şi aparatură.

1. Soluţie 10% de acid pirocatechin-sulfonic, cu apă distilată.
2. Fotocolorimetru cu compensare optică sau fotoelectrică.

Modul de lucru. Pentru analiză se ia o probă care trebuie să conţină 20—100 γ V.

Determinarea conţinutului de vanadiu al oţelurilor.

Se dizolvă 0,1 g oţel în 2 ml HNO_3 cu densitatea 1,20; separat se pregăteşte o soluţie etalon, dizolvînd o cantitate identică de oţel, lipsit de vanadiu, în aceeaşi cantitate de acid azotic.

Ambele soluţii se fierb pe baia de apă, după care li se adaugă 1 ml soluţie 10% de persulfat de amoniu; se continuă fierberea pînă la încetarea degajării de gaze. La soluţia care conţine proba de oţel lipsită de vanadiu se adaugă apoi o cantitate determinată de soluţie etalon de vanadiu.

În ambele soluţii se adaugă apoi cîte trei picături de reactiv, se completează cu apă distilată pînă la semn într-un balon cotat de 25 ml şi se citesc la colorimetru.

Determinarea vanadiului în ţiţeiuri, păcuri etc.

Mineralizarea materialului se face introducîndu-l în porţiuni mici peste un amestec de acid sulfuric şi acid azotic. Soluţia limpede rezultată se aduce la sec şi se dizolvă în apă; se adaugă trei picături de reactiv, se completează cu apă la 25 ml şi se citeşte la colorimetru.

Determinarea vanadiului în silicaţi.

Vanadiul se determină în precipitatul calcinat şi cîntărit de sescvioxizi. Acest precipitat se topeşte cu carbonat de sodiu, se extrage cu apă şi se filtrează. Filtratul alcalin se neutralizează, se adaugă trei picături de reactiv, se completează cu apă la 25 ml şi se citeşte la colorimetru.

În tabela 1 se indică rezultatele a 18 determinări, pe care le-am considerat că prezintă interes, datorită faptului că s-au efectuat şi în prezenţa altor ioni.

Soluţia etalon am preparat-o în modul următor: 0,1785 g V_2O_5, obţinut prin calcinarea vanadatului

de amoniu la 500—550° C s-a dizolvat într-o soluție de NaOH concentrat, după care s-a neutralizat cu H_2SO_4 în mic exces și s-a diluat cu apă distilată la 1 l. Concentrația în vanadiu a acestei soluții este de 0,1 mg/ml. Se fac apoi diluțiile respective în funcție de concentrațiile necesare.

Tabela 1

Nr. determinării	Vanadiu din proba luată în lucru, mg	Cationi prezenți	Vanadiu determinat, mg	Diferența la 100 g, ±
1	2,134	—	2,142	+ 0,4 g
2	1,256	—	1,258	+ 0,2 g
3	0,134	—	0,133	— 0,5 g
4	2,538	Bi, Ti, Sb	2,543	+ 0,2 g
5	4 639	Sn	4,666	+ 0,6 g
6	0,267	—	0,266	— 0,1 g
7	0,698	Zr	0,697	— 0,3 g
8	8,384		8,425	+ 0,5 g
9	1,263	Ti	1,200	— 0,3 g
10	1,020	Al, Sn	1,019	— 0,1 g
11	1,904	Bi, Al	1,907	— 0,2 g
12	1,126	—	1,132	+ 0,6 g
13	1,735	—	1,729	— 0,4 g
14	3,297	Ti	3,291	— 0,2 g
15	2,685	—	2,677	— 0,3 g
16	1,412	—	1,403	— 0,7 g
17	1,653	—	1,656	+ 0,2 g
18	6,372	Bi, Sb, Al	6,397	+ 0,4 g

Menționăm că prin mg vanadiu din proba luată în lucru se înțelege vanadiul existent în probă care s-a diluat la un volum corespunzător și din care o parte bine determinată a fost supusă colorimetrării.

Concluzii.

Metoda colorimetrării bazată pe reacția dintre vanadiu și acidul pirocatechin-sulfonic este sensibilă, 1—0,5 p.p.m., precisă și ușor de executat. Nu este stînjenită de prezența elementelor : Sn, Ti, Zr, Bi, Sb și Al.

Lucrare efectuată în Laboratorul de analize chimice, Institutul „PETROCHIM" ~ Ploiești.

D. Negoiu și V. Constantinescu: **Determinarea microgravimetrică a platinei (IV).** În literatura de specialitate sînt indicate patru categorii principale de metode gravimetrice pentru determinarea platinei :

1. Determinarea platinei sub forma unor combinații anorganice simple, de exemplu, ca sulfură după W. N. Ivanov.

2. Determinarea platinei sub forma unor combinații complexe, de exemplu ca hexacloroplatinați de amoniu după Fresenius, potasiu după H. Rose și R. Finkener, cesiu după H. Ygoda, și taliu după E. Rupp, ca hexaiodoplatinați de potasiu după H. D. K. Drew, H. I. Tress și G. H. Wyatt, ca un produs de adiție între acidul hexaiodoplatinic și hexametilen-tetramină după C. Takagi și Y. Nagase.

3. Determinarea platinei prin precipitare cu ajutorul unor reactivi organici, de exemplu cu dimetilglioxima, după R. A. Copper, -furil-dioxima, după S. C. Ogburn Jr. etc.

4. Determinarea platinei sub formă de platină metalică prin reducere cu agenți reducători anorganici, de exemplu cu hidrogen, după W. W. Spațiev și W. G. Tronev sau organici, de exemplu cu acid formic după E. Rupp etc.

În majoritatea cazurilor, determinările se fac prin calcinarea compușilor respectivi și cîntărirea platinei metalice rezultată. Metodele de lucru sînt uneori greoaie, necesitînd timp îndelungat (de la cîteva ore la zile întregi). Pe lîngă aceasta, doar cîteva din reacțiile de mai sus sînt recomandate ca micrometode.

În lucrarea de față se propune o micrometodă pentru determinarea gravimetrică a platinei. Pentru aceasta se utilizează ionul $[PtJ_6]_2^-$ unul dintre cei mai stabili ioni complecși ai platinei. Ca reactiv precipitant se folosește sarea $[Cu\ en_2]\ (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Reacția este următoarea :

$$[Pt]_6]^{2-} + [Cu\ en_2]^{2+} \longrightarrow [Pt]_6]\ [Cu\ en_6].$$

Compusul rezultat este greu solubil și se pretează la microdeterminarea platinei.

Modul de lucru. Soluția care conține $PtCl_4$ se tratează la rece cu un exces de soluție 10% de KJ proaspăt preparată. Coloratia soluției se schimbă din galben, în roșu intens. Excesul de iodură de potasiu este necesar pentru a deplasa echilibrul.
spre formarea ionului complex.

$$Pt^{4+} + 6J^- \rightleftharpoons [PtJ_6]^{2-}$$

1. Cantitatea necesară de iodură de potasiu se poate controla prin intensificarea treptată a coloratiei. În momentul în care se ajunge la intensitatea maximă, se mai adaugă cîteva picături de iodură de potasiu. După agitarea soluției se adaugă, picătură cu picătură, o soluție proaspătă, concentrată de $[Cu\ en_2]\ NO_3)_2\ 3H_2O$; are loc formarea unui precipitat negru-brun. Reactivul se adaugă agitînd paharul pînă în momentul în care dispare culoarea roșie a soluției de determinat și apare o coloratie evidentă violetă, datorită unui mic exces de reactiv. Precipitatul grăunțos se depune imediat pe fundul paharului. Se filtrează printr-un creuzet cu masă filtrantă 10 G_4, se spală cu o soluție care conține 0,1% KJ, 0,1% $[Cu\ en_2]\ (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ și 75% vol. alcool etilic. După aducerea întregului precipitat pe filtru se spală cu alcool 95% pînă în momentul în care alcoolul filtrat devine perfect incolor. Apoi se spală de cîteva ori cu alcool absolut și, la sfîrșit, cu eter absolut. Se usucă la trompa de vid timp de 10 min și se cîntărește. Rezultatul, exprimat în platină metalică, se obține prin înmulțirea cu factorul 0,1712.

Metoda a fost verificată pentru cantități de platină cuprinse între 0,00107 g și 0,0214 g, după cum rezultă din tabela 1 și din alte analize efectuate de noi. Metoda prezintă o mare exactitate, mai ales pentru valorile mici, care, în tabelă nu reprezintă limita inferioară a metodei.

Tabela 1

Nr. analizei	Platină conținută g	$[PtI_6]\ [Cu\ en_2]$ cîntărit g	Platină găsită, g	Diferență mg
1	0,00107	0,006345	0,00108	+ 0,01
2	0,00214	0,012615	0,00216	+ 0,01
3	0,00321	0,0188	0,00521	—
4	0,00428	0,0249	0,00426	— 0,02
5	0,00535	0,0312	0,00534	— 0,01
6	0,00535	0,0310	0,00531	0,04
7	0,00535	0,0311	0,00533	0,03
8	0,0107	0,0625	0,0107	—
9	0,1214	0,1245	0,0219	— 0,1
10	0,1214	0,1350	0,0214	—

Observații. Soluția de tetraclorură de platină trebuie să aibă o concentrație de cel puțin 0.0019 Pt/ml. Cînd concentrația tetraclorurii de platină este mai mică, are loc descompunerea ionului $[PtI_6]^{2-}$ în timpul precipitării rezultînd valori mai mici.

2. Reactivul întrebuințat se prepară dinainte, în stare solidă. Prepararea reactivului dintr-o soluție de azotat de cupru și etilen-diamină duce la rezultate eronate, întrucît soluția astfel preparată conține fie un exces de ioni de cupru, fie un exces de etilen-diamină. Excesul de ioni Cu^{2+} precipită iodura cuproasă punîndu-se iod în libertate, ceea ce duce la rezultate mai mari. Excesul de etilen-diamină schimbă compoziția ionului $[PtJ_6]_2^-$ ducînd la rezultate mai mici.

3. Pentru determinarea cantităţii mici de platină, se folosesc metodele indicate în microanaliză (vase Emich, microbiuretă, microbalanţă etc.).

Concluzii. Metoda propusă este avantajoasă datorită faptului că se poate determina platina într-un timp scurt (aproximativ 40 min).

Datorită faptului că factorul de transformare este foarte mic (cel mai mic în comparaţie cu al celorlalte metode date în literatură), eroarea în determinarea platinei este foarte mică.

Platina fiind scumpă, metoda este avantajoasă şi din punct de vedere economic, întrucît fiind microgravimetrică, foloseşte cantităţi mici pentru analiză.

CRONICĂ

Colaborarea tehnico-ştiinţifică dintre U.R.S.S. şi ţara noastră a jucat un rol însemnat în realizarea sarcinilor prevăzute în planurile noastre de dezvoltare economică, în asigurarea ritmului înalt de industrializare a ţării şi mecanizare a agriculturii, contribuind într-o importantă măsură la crearea cadrelor tehnice necesare, la însuşirea de către specialiştii noştri a metodelor înaintate de muncă, a realizărilor tehnico-ştiinţifice a Uniunii Sovietice.

Peste 1 000 de diferite documentaţii tehnico-ştiinţifice s-au primit din U.R.S.S., dintre care mai mult de 50 au reprezentat proiecte de construcţii capitale, în baza cărora au fost realizate mai multe obiective industriale. Aceste documentaţii au contribuit într-o mare măsură la importantele realizări obţinute de industria noastră chimică.

Pînă în prezent, am primit din U.R.S.S. peste 100 de descrieri de procese tehnologice pentru fabricarea diferitelor produse chimice de bază, coloranţi, mase plastice, medicamente etc.

În cursul acestui an s-a primit proiectul unei întreprinderi pentru fabricarea albului de titan, documentaţia tehnologică pentru fabricarea unui număr de 15 coloranţi. Specialişti romîni se vor documenta în problemele metodelor de analiză chimică cu atomi marcaţi, a fabricării aparatelor de măsură şi control pentru industria chimică şi alte industrii etc.

La rîndul său, ţara noastră a transmis U.R.S.S. din experienţa dobîndită în diferite domenii.

Realizările cercetătorilor romîni obţinute în domeniul cercetărilor chimice, ca de pildă obţinerea industrială a acetilenei din gaz metan, au fost în mod deosebit apreciate de tehnicienii sovietici.

*

Oamenii de ştiinţă de la Universitatea „A. I. Cuza" din Iaşi desfăşoară o bogată activitate în direcţia rezolvării unor probleme care interesează industria noastră chimică.

Un colectiv de specialişti se ocupă în prezent cu studiul valorificării unor deşeuri rezultate din procesul de prelucrare a cărbunelui. Aceste deşeuri, care se găsesc la diferite întreprinderi siderurgice din ţară, îşi vor găsi o largă întrebuinţare în producţia de mase plastice şi de fire sintetice.

*

În diferite şcoli în ţară se pregătesc, încă de pe acum, cadrele care vor deservi noile unităţi ale industriei chimice ce se construiesc în Moldova.

Pentru Combinatul de îngrăşăminte azotoase se pregătesc în şcoli profesionale 120 elevi, care îşi însuşesc meseriile de laboranţi, operatori de specialitate, lăcătuşi şi mecanici-montaj pentru instalaţii chimice etc. Aproximativ 110 elevi care frecventează cursurile şcolilor tehnice vor deveni operatori specializaţi în chimizarea gazului metan, mecanici pentru aparate de măsură şi control. Alţii se pregătesc să devină maiştri. În viitor, cadrele necesare acestui combinat vor fi pregătite la grupul şcolar propriu ce se va înfiinţa în colonia combinatului.

În prezent, în diferite unităţi petrochimice din ţară fac practică aproximativ 400 de absolvenţi ai şcolilor profesionale, de maiştri şi ai institutelor de specializare, pregătiţi pentru a deservi uzina de cauciuc sintetic de la Borzeşti. O parte din inginerii tehnologi care vor lucra în această uzină îşi desăvîrşesc cunoştinţele în întreprinderi din Uniunea Sovietică. Pentru completarea necesarului de cadre specializate în fabricarea cauciucului sintentic, sînt în curs de calificare, în diferite şcoli din ţară, încă aproximativ 320 de elevi.

*

Constructorii uzinelor de produse sodice de la Govora s-au angajat să scurteze cu opt luni termenul de dare în folosinţă a uzinelor. Pînă acum, toate utilajele tehnologice ale liniei minimale au fost trecute prin faza de rodaj, iar în prezent se completează reţeaua de termoficare şi cea de alimentare cu apă industrială ; s-au făcut ultimele finisări şi controale la cele patru cuptoare ale secţiei de var, la cele zece coloane de fontă — unde are locul ultimul proces de fabricaţie a sodei — la utilajele secţiei de absorbţie-carbonatate, la cele trei calcinatoare, la secţia de purificare a apei etc.

Recent, fabrica a elaborat prima şarjă de sodă. În prima etapă uzina va produce 150 000 t sodă anual ; în anii următori, capacitatea ei se va mări ; în 1965, Uzina de la Govora va produce peste 450 000 t sodă calcinată.

*

La uzinele „21 Decembrie" specialiştii noştri în colaborare cu cei din R. P. Polonă au proiectat, construit şi montat o instalaţie de electrificare a zincului (produsul de zinc va fi de o înaltă puritate). Instalaţia va intra în funcţiune la sfîrşitul anului.

*

În ultimele luni, combinatul „Karl Marx" a aplicat o serie de măsuri tehnico-organizatorice, ca : scurtarea perioadei de reparaţii generale la fabricarea acidului sulfuric şi clorosodicelor, intensificarea producţiei de aluminiu. Prin metoda de valorificare a carbidului praf, pentru fabricarea clorurii de polivinil s-au realizat, numai în trimestrul III, economii de peste 200 000 lei. În primele nouă luni ale anului, colectivul de muncă al uzinei a redus preţul de cost, faţă de sarcina planificată, cu aproape 2 800 000 lei.

*

La Uzina Chimică „Petre Poni" s-a montat de curînd o staţie pilot, confecţionată în uzină, pentru extragerea sulfatului de sodiu din apele reziduale ce se dădeau la canal. Experienţele făcute au dat rezultate bune. Lunar se vor economisi aproximativ 20 t de sulfat de sodiu.

*

Colectivul de muncă din secţia acid sulfuric a Combinatului „Gh. Gheorghiu-Dej" s-a angajat să realizeze, pînă la sfîrşitul anului, economii de 1 270 000 lei. Prin aplicarea propunerilor făcute de muncitorii şi tehnicienii din secţie privind descoperirea şi valorificarea rezervelor interne, s-au obţinut pînă la sfîrşitul lunii octombrie economii de 1 280 000 lei. Colectivul secţiei a hotărît să-şi reînnoiască angajamentul privind economiile peste plan, la 1 461 000 lei.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

MATERIAL TERMOELECTRIC A fost pus la punct un compus ternar arseno-fosfură de indiu, care are proprietăți termoelectrice excepționale. Acest compus poate fi folosit la generarea electricității la 450—810°C, temperaturi la care celelalte materiale nu mai pot funcționa. Arseno-fosfura de indiu este un semiconductor și tocmai din acest motiv, este atît de eficace.

01—1—001

SUDAREA URANIULUI Uraniul poate fi sudat cu ajutorul bombardamentului electronic. Această operație se efectuează în vid, în vederea eliminării posibilităților de impurificare a metalului.

După o altă metodă, sudarea are loc într-o atmosferă de gaz nobil, folosind electrozi de wolfram.

Sudarea obișnuită cu gaze sau cu arc electric, cu electrozi de cărbune, nu poate fi practicată, din cauză că uraniul poate forma în condițiile sudării, oxizi, hidrizi și carburi.

01—1—002

COMPORTAREA OZONULUI SOLID Pe cînd ozonul lichid este destul de ușor de manipulat, ozonul solid explodează brizant la cea mai mică atingere. Este foarte dificilă obținerea ozonului solid, deoarece la răcirea ozonului lichid cu azot, la circa 63°K, are loc imediat o explozie din cauza formării cristalelor de ozon, ale căror frecări între ele inițiază explozia. La răcirea treptată cu azot lichid, la 77,3°K însă, ozonul se solidifică fără nici un pericol.

Punctul de topire al ozonului solid este $80{,}7 \pm 0{,}5$°K și are o densitate de 1,728 la 77,4°K.

Este interesant faptul că volumul molar al oxigenului (O_2) în apropierea punctului de topire este de 24,2 cm^3, pe cînd cel al ozonului este 27,8 cm^3, cea ce înseamnă că în O_2 atomul de oxigen are un volum de 12,1 cm^3, pe cînd în O_3 numai 9,3 cm^3.

01—1—003

LUBRIFIANȚI PE BAZĂ DE DISULFURĂ DE MOLIBDEN Disulfura de molibden MoS_2 sintetică este complet neadecvată ca lubrifiant și numai produsul natural poate fi întrebuințat în acest scop. Disulfura de molibden pură este o substanță neagră, lamelară, care cristalizează în sistemul exagonal. Minereul natural se îmbogățește și se purifică prin flotație. Cu ajutorul microscopului electronic s-a putut observa că celulele elementare formează lamele, care au o grosime de $6.26 \cdot 10^{-7}$ mm. Rețeaua spațială a disulfurii de molibden este similară grafitului și are duritatea, de asemenea, 1, ca și grafitul. Totuși există o diferență fundamentală între capacitatea de ungere a acestor două substanțe. Disulfura de molibden este un lubrifiant excelent în orice condiții, pe cînd grafitul este eficace numai atunci cînd suprafețele lamelare cristaline sînt acoperite cu pelicule de adsorbție de apă, provenite din umiditatea aerului. De aceea, grafitul nu poate fi întrebuințat acolo unde lipsește umiditatea. Disulfura de molibden însă poate fi folosită și în vid înalt. Aderența disulfurii de molibden pe suprafețele metalice poate fi explicată prin atracția atomilor de sulf, de suprafețele metalice. Coeficientul de frecare a disulfurii de molibden este de $0{,}05 \sim 0{,}095$ față de cel al grafitului de $0{,}11 \sim 0{,}19$. În suspensie uleioasă, coeficienții sînt 0,07, respectiv 0,105. Prin mărirea presiunii de frecare, coeficientul de frecare a disulfurii de molibden scade. Cercetările roentgenspectroscopice au arătat că acest fenomen se datorează măririi orientării cristalelor în urma presiunii.

Disulfura de molibden este nemagnetică și nu conduce curentul electric, spre deosebire de grafit. De aceea, ea poate fi întrebuințată acolo unde această proprietate este utilă.

Din punct de vedere chimic, MoS_2 este foarte rezistentă și nu este atacată decît de apa regală, de acidul sulfuric sau azotic fierbinte și de fluor și clor. În intervalul de temperatură de —40 +400°C nu se poate observa vre-o schimbare datorită oxidării ; peste 482°C oxidarea progresează rapid.

Disulfura de molibden se întrebuințează ca lubrifiant fie în stare uscată, fie sub formă de emulsii în ulei sau într-un alt vehicul corespunzător.

Exploatarea practică a arătat că prin folosirea lubrifianților pe bază de disulfură de molibden, durata de funcționare a automobilelor poate fi prelungită cu 50—75%, precum și că viteza maximă prevăzută poate fi depășită cu 15%. Performanța motoarelor crește și prin aceea că se pot folosi uleiuri de viscozitate joasă chiar și în anotimpul rece. Pornirea motorului la —20°C este tot atît de ușoară ca vara.

Din cauza peliculei stabile de MoS_2 deasupra pieselor metalice, frecarea lor este redusă la minimum, ceea ce face ca temperatura lor să rămînă scăzută. Prin aceasta și lubrifiantul este ferit de alterare, ceea ce înseamnă totodată și o economisire.

Se știe că produsele de ardere a lubrifianților obișnuiți conțin acizi care, fiind corosivi, atacă interiorul cilindrilor. Prin folosirea disulfurii de molibden acest fenomen este complet înlăturat. Avînd în vedere că particulele de MoS_2 au dimensiuni de 0,1—0,6μ, ele nu sînt reținute de filtrele de ulei.

01—1—004

OBȚINEREA BORULUI ULTRA PUR Borul ultra pur a fost obținut prin descompunerea triiodurii de bor în vid, la 1 000° C. Triiodura de bor pură a fost obținută prin sinteză, din elemente și apoi prin purificare prin distilare într-o coloană de sticlă, din borosilicat.

Descompunerea triiodurii de bor a fost efectuată într-un vas de tantal. Borul rezultat conține 0.003% carbon, 0,04% iod și 0,03% tantal.

Cu ocazia acestor experimentări, a fost descoperită o nouă modificație a borului elementar, care se formează la 900—1 000° C. Această modificație a fost obținută sub formă de cristale roșii. Prin analiză structurală cu raze X a fost stabilit că această modificație constă din celule elementare icozaedrice, plasate într-o rețea cubică, ușor deformată.

01—1—005

NOUĂ METODĂ DE OBȚINERE A OZONULUI

Ozonul se poate obține din oxigen, cu un randament de aproape 100% după un nou procedeu. Se lucrează într-un vas răcit cu azot lichid, folosind pentru disocierea moleculei O_2 descărcări electrice de foarte înaltă frecvență. Atomii de oxigen care se formează se asociază apoi, prin formare de O_3 la temperatură joasă în contact cu suprafața răcită. Eficacitatea procedeului depinde de viteza curentului de oxigen.

01—1—006

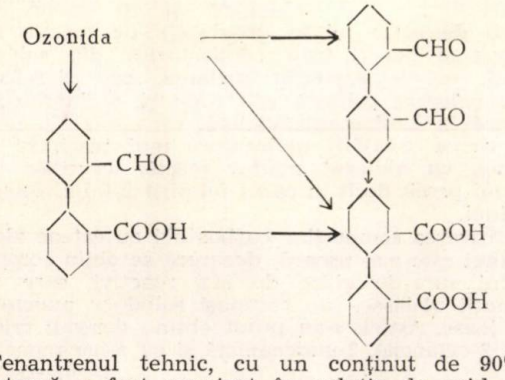
Chimie organică

OBȚINEREA ACIDULUI DIFENIC DIN FENANTREN PRIN OXIDARE CU OZON

Pe lîngă naftalină, fenantrenul este compusul cel mai abundent în gudron de cărbune, însă nu este extras din acesta din cauza lipsei de utilizare industrială. Avînd în vedere importanța acizilor bibazici în industria chimică organică, transformarea fenantrenului în acid difenic este interesantă.

Prin oxidarea fenantrenului cu aer, se obțin, pe lîngă anhidrida ftalică, acid 1,2-naftalic, anhidrida acidului 1,2-naftalic și lactona acidului 2-hidroxibifenil-2'-carboxilic și numai urme de acid difenic. La oxidarea fenantrenului cu acid peracetic rezultă direct acid difenic foarte pur, cu un randament de 65—70%.

Prin acțiunea ozonului, fenantrenul se transformă cantitativ într-o ozonidă stabilă și insolubilă, care se transformă, probabil prin difenaldehidă și acid difenaldehidic în acid difenic conform schemei :



Fenantrenul tehnic, cu un conținut de 90% fenantrenă a fost ozonizat în soluție de acid acetic, sub răcire, folosind drept catalizator acetat de sodiu sau pentoxid de vanadiu. Prin hidroliza ozonidei cu hidroxid de sodiu se formează acidul difenic cu un randament de 51—56%. Acidul difenic rezultat este impurificat cu acid difenaldehidic. Randamentul de 51% se obține din fenantren tehnic, iar cel de 56% din fenantren pur.

01—2—001

SCIMBĂTORI DE IONI ȘI CĂRBUNE ACTIVAT DIN ASFALTENE

Fracțiunea asfaltenică din asfalt este un amestec foarte complex, care conține compuși aromatici, alifatici și naftenici. Această fracțiune poate fi separată de asfalt cu ajutorul pentanului. Ea este de natură rășinoasă și conține compuși avînd greutate moleculară mare.

Prin sulfonarea în două faze a asfaltenelor, întîi cu acid sulfuric 95% și apoi cu oleum 20%, se obțin rășini schimbătoare de ioni. Sulfonarea durează de obicei două ore, apoi produsul de sulfonare se spală cu apă și se usucă. În cursul sulfonării se degajă cantități mari de gaze, deoarece acidul sulfuric, respectiv trioxidul de sulf oxidează asfaltenele.

Rășinile obținute au aceleași proprietăți ca și cele din comerț.

Produse similare pot fi obținute din asfalt oxidat, sau din rășinile asfaltice oxidate cu aer.

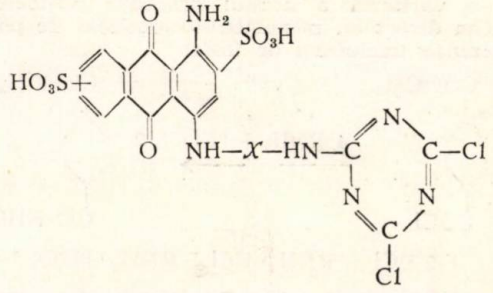
Din schimbătorii de ioni se obține cărbunele activat, de asemenea în două faze, și anume : materialul sulfonat se carbonizează la 500—550°C, și apoi, după încetarea degajării gazelor, urmează un tratament cu abur, timp de 30 min la 850—875°C.

Se menționează că prin simpla carbonizare a asfaltelor nesulfonate, nu se poate obține cărbune activat.

01—2—002

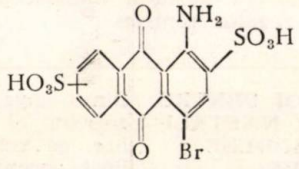
COLORANȚI ANTRACHINONICI

Se obțin coloranți reactivi antrachinonici solubili în apă, de culoare verde-albăstruie sau măslinie, care pot servi la vopsitul fibrelor celulozice, avînd formula generală.



în care X înseamnă o grupă de legătură, ca de exemplu $—C_6H_4.C_6H_4—$ sau $—C_6H_4.N{=}N.C_6H_4—$, care conține o grupă anionică solubilizantă, ca de exemplu $—SO_3H$ sau —COOH.

Coloranții se obțin în două faze. Întîi se condensează compusul antrachinonic :



cu o diamină, ca de exemplu acid *m*-fenilendiamin-4-sulfonic, sau acid diamino-azobenzen-2-sulfonic etc. în mediu alcalin, iar apoi produsul de cuplare se condensează mai departe cu clorură de cianuril, la 0—5°C. Produsul final se separă prin salifiere sub formă de sare de sodiu.

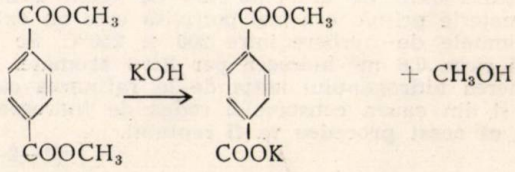
01—2—003

SĂRURILE ACIZILOR TEREFTALAMICI

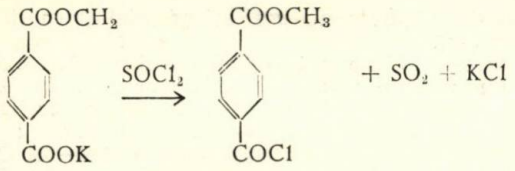
Sărurile acizilor tereftalamici cu metalele alcaline sau alcalino-pămîntoase pot fi folosite ca agenți de gelifiere pentru solvenți, combustibil, mase plastice, elastomeri, vopsele, lacuri și lubrifianți.

Prin amidarea directă a dimetil-tereftalatului se obțin mai ales diamide, din care motiv s-a elaborat o nouă metodă de preparare a tereftalamaților, care constă din mai multe faze.

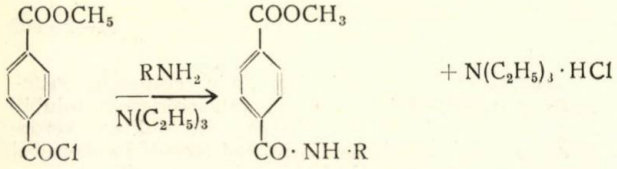
Tereftalatul de metil se saponifică mai întîi selectiv pentru obținerea monometil-tereftalatului de potasiu :



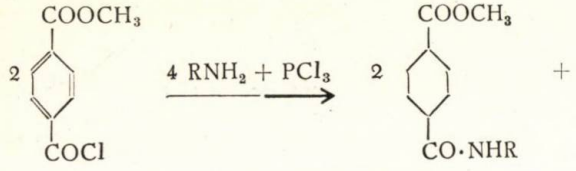
Sarea monopotasică se tratează cu clorură de tionil în clorură de metiltereftaloil :



Clorura rezultată reacționează apoi, în prezența trietilaminei, cu o amină și se formează tereftalamatul respectiv sub formă de ester metilic :



Într-o variantă a acestui procedeu aminele pot reacționa direct cu monometil-tereftalatul de potasiu, în prezența triclorurii de fosfor :



Drept amine au fost încercate, de exemplu, *n*-butil, *n*-dodecil și *n*-octodecil-amine. Prin saponificarea metil-ftalamatului și apoi prin neutralizarea acidului liber au fost obținute sărurile acizilor ftalamici respectivi.

Au fost examinate proprietățile cristalografice ale acestor săruri cu ajutorul microscopului electronic și difracției razelor röntgen.

01—2—004

METODE NOI PENTRU OBȚINEREA NAFTALINEI DIN PRODUSE PETROLIFERE Din cauza necesarului crescînd al anhidridei ftalice, se resimte adesea o lipsă accentuată de naftalină pe piața mondială. Pentru a îmbunătăți aprovizionarea industriei cu naftalină, s-au elaborat două procedee noi în fază pilot, respectiv în fază de laborator.

Primul procedeu constă într-o hidrodezalchilare termică. Se prelucrează un amestec din extract de petrol lampant cu un conținut ridicat în sulf și un extract desulfurat, cu gazele reziduale rezultate de la rafinarea catalitică. Reacția are loc la temperatura de 718°C, în pat fluidizat, la o presiune de circa 42 kg/cm^2. S-a obținut dintr-un ulei lipsit aproape complet de hidrocarburi aromatice, un produs de reacție conținînd 6,8% benzen, 3,9% toluen și 36,7% naftalină cu un punct de topire de 78°C. Se crede că procedeul poate fi rentabil.

La al doilea procedeu, extractele aromatice superioare, care conțin alchil-naftaline sînt supuse hidrocracării catalitice, obținîndu-se concomitent, ca produs secundar, o benzină cu o cifră octanică 100. Condițiile de lucru sînt : temperatura 525°C și presiunea circa 56 kg/cm^2. Drept catalizatori se întrebuințează oxid de aluminiu-oxid de crom alcalizat. Ca materie primă, cea mai potrivită este un extract cu limitele de fierbere între 200 și 250°C. Se consumă circa 0,6 m^3 hidrogen per litru aromate. Prin obținerea hidrogenului ieftin de la rafinarea catalitică și din cauza consumului redus de hidrogen, se pare că acest procedeu va fi rentabil.

01—2—005

AGENT DE ESTERIFICARE Noul agent de esterificare dimetoxi-2,2-propan absoarbe 98% din apa care se formează în timpul preparării esterilor, prin reacția între un acid carboxilic și un alcool.

În cursul reacției de esterificare reversibilă, se stabilește un echilibru între cei patru compuși prezenți ; dimetoxi — 2,2-propanul reacționînd cu apa, o elimină din mediul de reacție și deplasează astfel echilibrul.

Comparat cu alți agenți de esterificare, acesta prezintă numeroase avantaje, îndeosebi la manipulare. Permite obținerea randamentelor de peste 90%, plecînd de la alcool și acid în proporții stoechiometrice și înlesnește reacția.

01—2—006

Chimie analitică

DETERMINAREA CONȚINUTULUI ÎN METAL A SUBSTANȚELOR SICATIVE Este vorba de o metodă titrimetrică pentru dozarea cantitativă a Ca, Co, Mn, Pb și Zn.

Cantitatea de produs sicativ necesară analizei se dizolvă într-un amestec alcool-benzen, în prezența acidului etilen-diaminotetraacetic. Metalul se dozează prin titrarea excesului de acid etilen-diamino-tetraacetic, care nu a reaoționat cu ionii metalici.

Noua metodă nu implică descompunerea prealabilă a sicativilor, dînd în același timp rezultate identice cu analizele gravimetrice și spectrofotometrice.

01—3—001

UN NOU REACTIV PENTRU GRUPA CARBONIL A fost găsit un reactiv, 2-difenilacetil -1,3- indandion-1-hidrazina, care reacționează aldehide și cu cetone sub formare de azine mixte. Produsele de reacție sînt cristaline și pot fi ușor recristalizate din solvenți organici, ca de exemplu metanol, sau cloroform. Ele au culoarea galbenă sau roșie și o fluorescență puternică în lumina ultravioletă.

Din cauza greutății moleculare mai mari, se pot identifica cu ajutorul noului reactiv cantități mai mici, mai precis decît în cazul folosirii 2,4-dinitrofenil-hidrazinei.

Identificarea compușilor carbonilici cu catene alchidice lungi este mai ușoară, deoarece se obțin compuși cristalini, spre deosebire de alți reactivi, care dau combinații uleioase, sau compuși solizi cu puncte de topire joase. Astfel, s-au putut obține derivați cristalini cu 2-octanonă, 2-undecanonă și cu 5-nonanonă.

01—3—002

TITRĂRI POTENȚIOMETRICE CU AJUTORUL ACIDULUI ETILENDIAMIN-TETRAACETIC Metoda de determinare a ionilor metalici prin titrare potențiometrică cu ajutorul acidului etilendiamin-tetraacetic, folosind un electrod de mercur drept indicator, nu este destul de selectivă.

Prin adăugare de compuși complexanți, metalele care deranjează reacția pot fi mascate, și astfel se pot executa determinări analitice selective. În prezența acidului citric, ca agent de mascare, se poate titra cadmiul (II), cuprul (II), mercurul (II), plumbul (II) sau zincul (II) în prezența beriliului (II), cromului (III), fierul (III), molibdenul (VI), niobiul (V), stibiul (III), staniul (IV), tantalul (V), toriul (IV), titanul (IV), uraniul (II), wolframul (VI) și zirconiul (IV). În anumite cazuri se poate folosi tartratul în loc de citrat. Metalele rare și anumiți ioni metalici bivalenți pot fi titrați în prezența aluminiului sau a uraniului, folosind agent de mascare 2,4-pentandion sau acid sulfosalicilic.

01—3—003

ANALIZA AMESTECURILOR DE POLIFENOLI Pirocatechina şi pirocatechinele substituite, cu o grupă alchilică în poziţia 4, pot fi determinate cantitativ, gravimetric, prin precipitare cu acetat de plumb. Pirocatechinele disubstituite în poziţia 3,6 nu formează săruri insolubile de plumb în condiţiile reacţiei. Compuşii monosubstituiţi în poziţia 3 nu precipită în cazul cînd sînt în amestec cu alţi compuşi fenolici. Aceştia precipită însă dintr-o soluţie apoasă. 01—3—004

DETERMINAREA RAPIDĂ A ACETILENEI ÎN AER Acetilena din aer se absoarbe cu ajutorul silicagelului şi apoi gelul se tratează cu clorură de cupru. Intensitatea coloraţiei care se formează este proporţională cu concentraţia acetilenei. Urme de acetilenă în aer pot fi determinate, de asemenea, cu ajutorul acestei metode. 01—3—005

Agrochimie

CALCULAREA ACIDULUI SULFURIC NECESAR FABRICĂRII SUPERFOSFATULUI Cantitatea de acid sulfuric necesar pentru tratarea minereurilor de fosfat depinde în primul rînd de compoziţia chimică a acestora, dar şi de diverşi alţi factori, ca de exemplu, de reactivitatea minereului folosit, de condiţiile de amestecare etc. Controlul de fabricaţie se bazează, în general, pe analiza conţinutului de pentoxid de fosfor şi a bioxidului de carbon degajat. Această metodă însă nu poate fi aplicată în cazul minereurilor calcinate şi în cazul variaţiilor în conţinutul în sescvioxizi (R_2O_3) care constituie, de asemenea, o sursă de erori. Nici metodele celelalte nu sînt pe deplin satisfăcătoare.

Metoda simplă, elaborată de autori dă rezultate tot atît de exacte ca şi o analiză completă a minereului.

Proba de minereu se dizolvă într-un amestec din acid clorhidric şi acid azotic şi apoi se adaugă în amestec o cantitate cunoscută de acid sulfuric. Acizii volatili se elimină prin evaporare pînă la sicitate. Reziduul se dizolvă în apă, şi se titrează cu o soluţie de hidroxid de sodiu. Excesul de acid indică necesarul de acid la fabricarea superfosfatului. Se aplică o corecţie pentru fluorul, care rămîne în superfosfat, dar se volatilizează în cursul analizei.

Această metodă poate fi aplicată la controlul de fabricaţie, în uzinele de superfosfat, precum şi pentru evaluarea rapidă a mostrelor de minereuri fosfatice. 01—6—001

PRODUSE PENTRU DISTRUGEREA PLANTELOR ACVATICE Pentru distrugerea plantelor acvatice din orezării se poate întrebuinţa di -*n*- propil-tiocarbamatul de etil şi 2-clor-*N*,*N*,-dialil-acetamidă. 01—6—002

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA UNUI ÎNGRĂŞĂMÎNT COMPLEX Fosfaţii naturali se tratează cu acid azotic, masa de reacţie se neutralizează cu amoniac, pentru precipitarea fosfatului dicalcic rezultat, iar azotitul de calciu se transformă într-o sare de calciu insolubilă, în vederea evitării filtrării. Transformarea azotatului poate fi efectuată fie cu ajutorul ionului SO_4^{3}—, fie cu ajutorul ionului PO_4^{3}—, fie cu ionul CO_3^{2}—, în prezenţa unui stabilizator. 01—6—003

GHILBERILIN SOVIETIC Savanţii sovietici au obţinut un nou tip de ghiberilin din culturi ale microorganismului *fusarium*, recoltat din solul din apropierea Moscovei. Ghiberilinul sovietic a fost preparat sub formă de cristale şi este de circa trei ori mai eficace ca stimulent de creştere a plantelor, decît ceilalţi compuşi de acest tip, care provin din microorganismul *Gibberella fujikuroi*. 01—6—004

EFECTUL PARAMETRILOR FUNDAMENTALI ASUPRA FABRICĂRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR FOSFATICE A fost studiată reacţia minereurilor de fosfat cu acid sulfuric, în condiţii similare fabricării superfosfatului. Avînd în vedere că pentru obţinerea superfosfatului cu acid sulfuric, perioada de maturizare durează mai multe săptămîni, autorii au întreprins un studiu cantitativ referitor la efectul diverşilor parametri şi al unor adausuri asupra vitezei de reacţie.

Au fost examinaţi cei cinci parametri fundamentali, şi anume : concentraţia şi temperatura acidului, proporţia între acid şi minereu, precum şi conţinutul în P_2O_5 şi dimensiunile particulelor de minereu. Drept adaosuri au fost încercaţi clorura de potasiu, azotatul de amoniu, acidul azotic, sulfatul de amoniu, ureea, un detergent neionogen şi acidul superfosforic.

În privinţa concentraţiei acidului sulfuric, s-a constatat că gradul de conversie a minereului creşte paralel cu concentraţia, ajungînd la un maximum şi apoi descreşte din nou. Concentraţia optimă variază în funcţie de temperatură, de timp şi de adaosuri.

Temperatura optimă a acidului a fost de 106°C, însă efectul temperaturii depinde în mod evident, într-o mare măsură, de ceilalţi factori.

Prin micşorarea dimensiunii particulelor de minereu conversia creşte, independent de ceilalţi parametri.

Conţinutul în P_2O_5 al minereurilor are un efect slab, dar pronunţat asupra conversiei.

Prin variaţia timpului de reacţie între 1 şi 24 ore, s-a observat că viteza de reacţie descreşte în raport cu minereul nereacţionat, dacă concentraţia acidului a fost mai mare de 80%. La concentraţii mai mici de acid, viteza de reacţie a fost influenţată într-o mare măsură de alţi parametri.

Prin adăugarea clorurii de potasiu, conversia a crescut cu 4,6% la o durată de reacţie de o oră, în special dacă s-a lucrat la o temperatură joasă cu acid diluat.

Printr-un adaos de azotat de amoniu, în condiţii similare, a fost obţinut 10,2%, respectiv 6,8% conversie în una, respectiv patru ore. Sulfatul de amoniu nu a avut nici un efect asupra vitezei de reacţie la o încercare avînd o durată de o oră, dar a micşorat gradul de conversie după patru ore. Prezenţa ureei a avut, de asemenea, un efect negativ. Detergentul neionogen nu a avut nici un efect asupra conversiei, însă degajarea gazului în timpul amestecării a fost uşurată şi produsul rezultat a fost mai dens.

Prin înlocuirea parţială a acidului sulfuric cu acid azotic, conversia a crescut simţitor. 01—6—005

Macromolecule

FIBRE DE GRAFIT Prin piroliza fibrelor de viscoză, prin încălzire electrică la temperatura de circa 2 950°C au fost obţinute fibre din grafit. Această fibră constă din circa 99,9% grafit şi poate fi prelucrată în vederea obţinerii firelor, pîslii sau a ţesăturilor textile.

Ca domenii principale de utilizare se prevăd următoarele :

Ca agent de reînforsare pentru mase plastice utilizate la temperaturi ridicate şi pentru produse refractare ; pentru a transforma materialele neconducătoare în conducătoare de electricitate şi de căldură ; la obţinerea filtrelor rezistente la gaze fierbinţi, neoxidante ; la confecţionarea echipamentelor pentru manipularea lichidelor corosive ; ca material pentru izolarea acustică ; pentru obţinerea elementelor termoelectrice ; pentru emiţătoare de raze infraroşii şi la confecţionarea tuburilor electrice ; ca etanşare la temperaturi mari, unde se cer însuşiri lubrifiante. 01—4—003

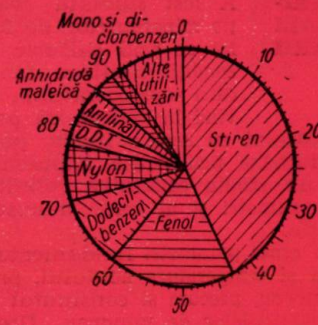


Fig. 1. Principalele utilizări ale benzenului în străinătate.

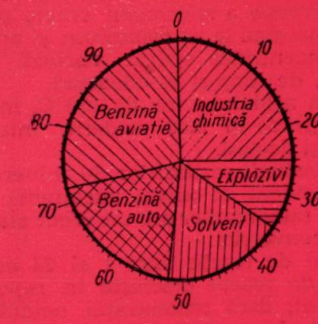


Fig. 2. Principalele utilizări ale toluenului în străinătate.

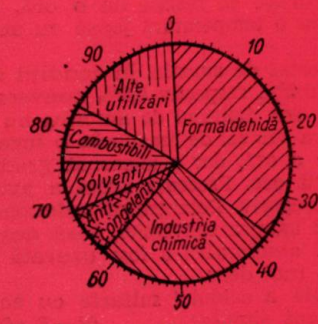


Fig. 3. Principalele utilizări ale metanolului în străinătate.

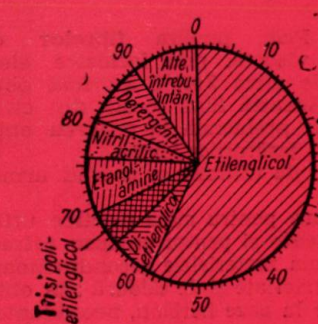


Fig. 4. Principalele utilizări ale oxidului de etilenă în străinătate.

Ştiri din U. R. S. S.

Comunicatul Direcţiei Centrale de Statistică de pe lîngă Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. arată succesele obţinute în toate domeniile economiei naţionale a Uniunii Sovietice.

Planul de producţie al întregii industrii sovietice pe primele nouă luni ale anului 1959 a fost depăşit cu peste 4%. În comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1958, volumul producţiei industriale a crescut cu 12%. Pe principalele ramuri industriale, considerînd producţia din primele nouă luni ale anului 1958 = 100, în primele nouă luni ale anului 1959 s-au realizat :

Siderurgie şi metalurgie neferoasă	109%
Industria combustibililor şi energetică	109%
Industria construcţiilor de maşini şi prelucrarea metalelor	115%
Industria chimică şi a cauciucului	110%
Industria materialelor de construcţie	123%
Industria forestieră, a hîrtiei şi de prelucrare a lemnului	109%
Industria uşoară	108%
Industria alimentară	113%

În comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1958, în primele nouă luni ale anului 1959, producţia a crescut cu 2,7 milioane t la fontă, cu 3,6 milioane t la oţel, cu 2,6 milioane t la laminate, cu 8,6 milioane t la cărbuni, cu 11,9 milioane t la petrol, cu 5 miliarde m^3 la gaze naturale, cu 18 miliarde kWh la energie electrică şi cu 4,2 milioane t la ciment.

În industria chimică s-au marcat, de asemenea, foarte importante sporuri de producţie, în special la cupru electrolitic, aluminiu, plumb, zinc, staniu, magneziu, nichel, îngrăşăminte chimice, acid sulfuric, sodă calcinată şi caustică, amoniac, fibre sintetice şi artificiale, răşini sintetice şi mase plastice.

Creşterea întregii producţii de răşini sintetice şi mase plastice în primele nouă luni ale anului 1959, în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1958, a fost de 14%, la unele sortimente, indicii de creştere a producţiei fiind mult mai mari. Astfel, producţia de răşini alchidice a crescut cu 25%, cea de clorură de polivinil şi copolimeri cu 18%. Indici de creştere importanţi s-au realizat şi în alte ramuri ale industriei de sinteză organică ; astfel, producţia de etanol de sinteză a crescut cu 47%, iar cea de acizi graşi sintetici cu 59%.

Producţia principalelor produse industriale pe primele nouă luni ale anului 1959, în valori absolute şi în procente faţă de aceeaşi perioadă a anului 1958, este indicată în tabela de mai jos.

Planul pe primele nouă luni ale anului 1959 a fost depăşit şi în producţia bunurilor de larg consum. În comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1958, în primele luni ale anului 1959 s-au produs cu 243 milioane m^2 de ţesături, cu 80 milioane perechi de încălţăminte, cu 372 mii tone de zahăr, cu 103 mii tone de peşte şi cu 291 mii tone ulei vegetal mai mult.

Productivitatea muncii a crescut în industrie în primele nouă luni ale anului 1959 cu 8% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1958. În mod corespunzător s-a realizat o scădere a preţului de cost al producţiei industriale. Economiile realizate peste plan, datorită reducerii preţului de cost la toate produsele, au atins pentru primele nouă luni ale anului 1959 peste 7 miliarde de ruble.

Realizările obţinute pe primele nouă luni ale anului 1959 permit

Produsul	Valori absolute	% faţă de acelaşi interval al anului 1958
Fontă	31,8 milioane t	109
Oţel	44,4 milioane t	109
Laminate	34,7 milioane t	108
Ţevi de oţel	3,9 milioane t	114
Cocs	39,7 milioane t	105
Minereuri de fier	70,5 milioane t	106
Cărbune	330 milioane t	102
Ţiţei	95,3 milioane t	114
Gaze naturale	25,1 miliarde m^3	124
Energie electrică	166 miliarde kwh	112
Îngrăşăminte minerale	9,5 milioane t	103
Acid sulfuric	3,7 milioane t	106
Fibre artificiale şi sintetice	131 mii t	108
Anvelope auto	11,5 milioane buc.	108
Utilaj chimic	1,2 miliarde ruble	149
Motoare electrice de peste 100 kW	13,4 mii buc.	112
Motoare electrice sub 100 kW	1,9 milioane buc.	114
Hîrtie	1,7 milioane t	105
Ciment	28,6 milioane t	117
Geamuri	100 milioane m^2	102

să se tragă concluzii importante asupra succeselor obținute de economia sovietică pe întregul an 1959. Astfel, producția de minereuri de fier a U.R.S.S. pe anul 1959 este de peste 94 milioane t, ceea ce reprezintă aproximativ 78% din nivelul cel mai înalt al producției S.U.A. în anul 1953. Este de menționat că în 1958, în S.U.A. au fost obținute aproximativ 69 milioane t, așa încît Uniunea Sovietică păşeşte spre primul loc în lume în ce privește extracția minereului de fier.

*

La Gai, în Ural, se construiește un combinat pentru extracția și prelucrarea minereurilor de cupru, una din marile lucrări ale septenalului. Zăcămîntul de minereuri de cupru de la Gai, destul de recent descoperit, este unul dintre cele mai importante zăcăminte, atît prin mărimea rezervelor, cît și prin cea a conținutului foarte ridicat în cupru. Extracții se vor face la zi și subteran. Anul trecut s-au construit un canal pentru aducerea apei, două mine pentru exploatare, locuințe, și se amenajează exploatarea la zi, pentru care trebuie deplasate peste două milioane m^3 de roci.

*

La Moscova s-a construit un foarte interesant motor nou, ale cărui dimensiuni nu depășesc pe cele ale unui motor de automobil de 50 CP, cu deosebirea că noul motor dezvoltă o putere de 1 000 CP. Piesele noului motor sînt fabricate din aliaje pe bază de aluminiu.

*
* *

Perspectivele industriei chimice în R.D.G.

În cei zece ani ce s-au scurs de la crearea Republicii Democrate Germane, industria chimică a cunoscut o importantă dezvoltare. Orientată pe folosirea integrală a materiilor prime de care dispune și a celor de bază primite în cadrul acordurilor economice încheiate cu Uniunea Sovietică, ca țiței, fosfați etc. în anii ce urmează, industria chimică din R.D.G. va ocupa un loc din ce în ce mai important în economia națională.

Pentru realizarea indicilor de creștere planificați, în R.D.G. se vor construi importante unități noi de mare capacitate, la nivelul tehnicii mondiale. Printre acestea este de menționat, de exemplu, uzina de acid sulfuric de la Coswig, care va dispune de o capacitate de producție de 300 000 t/an SO_3, pornind de la zăcămintele de ghips indigene ; această uzină va fi cea mai mare și totodată cea mai modernă uzină de acid sulfuric din lume. Pentru dezvoltarea producției de clor, ale carei cerințe impuse de dezvoltarea petrochimiei sînt în continuă creștere, se vor construi noi instalații de electroliză cu celule de 50 000 A.

În cadrul industriei de sinteză organică, una din principalele baze de materii prime pentru seria alifatică o constituie în R.D.G. carbidul. Dezvoltarea producției de carbid se va face prin construirea de numeroase noi cuptoare de cîte 40 000 kW fiecare, care vor permite uzinei chimice BUNA să devină în acest timp cea mai mare și mai modernă uzină de carbid din lume. Creșterea producției de carbid va permite dezvoltarea industriei de cauciuc sintetic și a rășinilor termoplastice, dintre care clorura de polivinil va ocupa un loc important.

De asemenea, industria cocsochimică, care în anii de după război și-a dezvoltat capacitatea de producție prin perfecționarea și îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație a instalațiilor existente, va cunoaște o dezvoltare proporțională cu necesitățile industriei siderurgice.

Industria petrochimică ca bază a industriei chimice organice va dispune în anul 1965 de o capacitate de prelucrare de 8 milioane t, ceea ce va face ca, în anul 1965, petrochimia să asigure 76% din întreaga producție de hidrocarburi a R.D. Germane, față de 38% cît a asigurat în anul 1959. Prin dezvoltarea petrochimiei, se vor produce și transforma în produse valoroase, în afară de etilenă și propilenă, benzenul, toluenul, și în special xilenii care pînă acum au fost importați.

În anul 1965, R.D. Germană va dispune de o producție de 10 000 t polietilenă la Leuna. Tot la Leuna se va construi o instalație de fenol prin procedeul cumen, care va fi utilizat în fabricarea caprolactamei necesară combinatului de fibre sintetice de la Guben ; o-xilenul va fi utilizat atît pentru fabricarea fibrelor Lanon, cît și pentru fabricarea anhidridei ftalice pentru care se va construi o nouă instalație la BUNA.

În noul combinat petrochimic de la Schwedt, care va prelucra în anul 1965 4 milioane t țiței sovietic, instalațiile vor fi atît de automatizate, încît productivitatea muncii va fi de 12 ori mai mare decît în rafinăriile existente.

Producția de celofibră care a crescut de la 40 000 t în anul 1949, la 150 000 t în anul 1959, va fi completată cu o producție de fibre sintetice corespunzătoare ; aceasta a început în anul 1950 cu circa 300 t/an, pentru a atinge în 1959 8 000 t/an. În anul 1965, producția

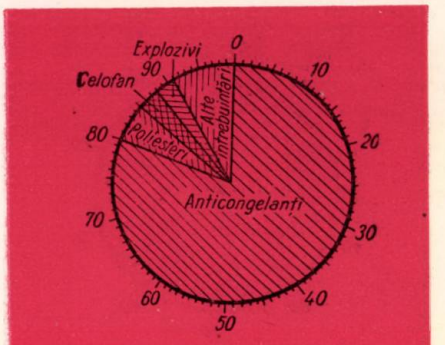


Fig. 5. Principalele utilizări ale etilenglicolului în străinătate.

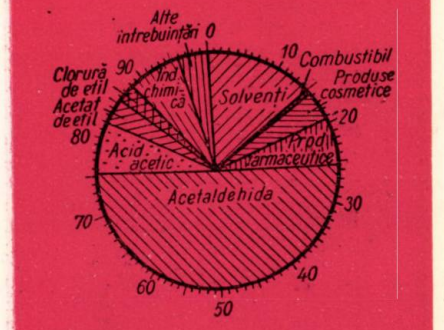


Fig. 6. Principalele utilizări ale alcoolului etilic în străinătate.

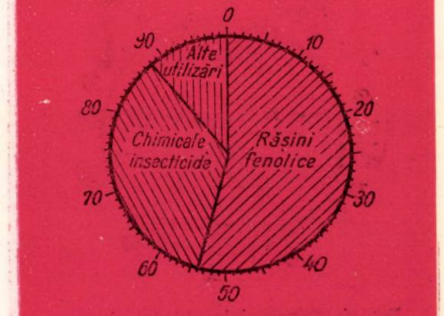


Fig. 7. Principalele utilizări ale fenolului în străinătate.

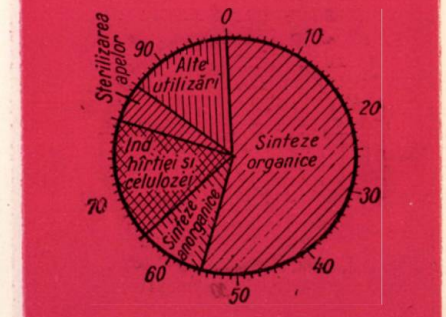


Fig. 8. Principalele utilizări ale clorului în străinătate.

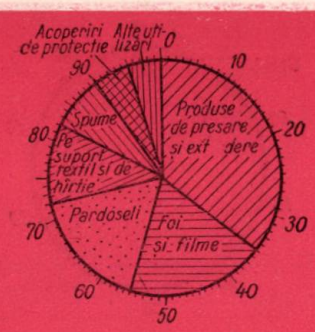


Fig. 9. Principalele utilizări ale rășinilor vinilice în străinătate.

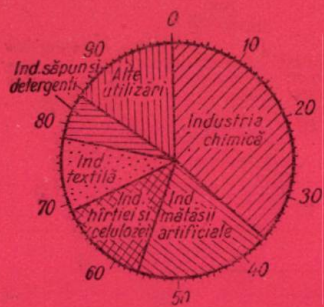


Fig. 10. Principalele utilizări ale hidroxidului de sodiu în străinătate.

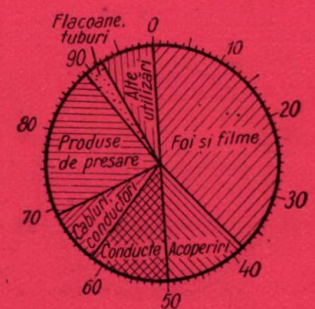


Fig. 11. Principalele utilizări ale polietilenei în străinătate.

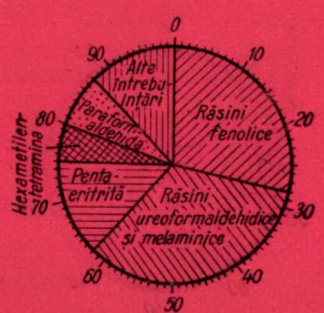


Fig. 12. Principalele utilizări ale formaldehidei în străinătate.

de fibre sintetice a R.D. Germane va spori de cinci ori față de anul 1959.

Datorită faptului că Congresul al V-lea al P.S.U.G. a hotărît ca, pînă în anul 1961, în R.D.G. nivelul de trai al populației să atingă și să depășească la principalele bunuri de consum pe cel al Germaniei occidentale, industriei chimice îi revin în acești ani sarcini importante. Astfel, numai în industria polimerilor înalți, indicii de creștere ai producției în anul 1961, în comparație cu anul 1958, vor fi :

PVC pulbere	150%
Acetat de polivinil	290%
Polistiren	300%
Fibre P. C.	330%
Fibre PAN	390%

Producția de lacuri și vopsele a R.D. Germane, care a atins în anul 1949 50 000 t, a crescut în zece ani de 2,5 ori. Pînă în anul 1965, producția acestui sector trebuie să atingă 280 000 t cu 5 000 de sortimente.

Un alt foarte important sector al industriei chimice inexistent practic în 1949 în R.D.G. este cel al industriei de medicamente, pentru care industria de bază era în Germania de vest, pe teritoriul R.D. Germane neexistînd decît cîteva fabrici de condiționare. Prin construirea unor uzine noi de medicamente de sinteză, de extracție și de biosinteză, industria de medicamente din R.D.G. a reușit să acopere cu producția proprie peste 95% din necesarul intern și să exporte numeroase produse. Industria de medicamente a R.D. Germane produce astăzi penicilină, streptomicină, oxitetraciclină, o largă gamă de sulfamide, vitamine, hormoni, glicozizi și alcaloizi, salicilați, derivați ai pirazolonei și purinei, precum și alte clase de medicamente necesare unei terapeutici moderne. Pînă în anul 1965, producția de medicamente și productivitatea muncii vor spori în acest sector cu 200%, în comparație cu anul 1958.

*
* *

Știri din R.P. Chineză

În primul semestru al anului 1959, întreaga producție de îngrășăminte chimice a R.P. Chineze a sporit cu 20% față de aceeași perioadă a anului 1958. Uzina chimică de la Nankin, care produce peste o treime din producția totală de îngrășăminte chimice a țării, a produs în primul semestru al anului 1959 cu 36% mai mult superfosfat și sulfat de amoniu decît în primul semestru al anului 1958. Această uzină și-a extins profilul, începînd din anul 1959 o producție experimentală de îngrășăminte potasice. Ministerul industriei chimice al R.P. Chineze a luat încă din primul semestru al anului trecut o serie de măsuri pentru accelerarea ritmului de construcție și pentru mărirea capacității uzinelor existente pentru fabricarea amoniacului sintetic și a acidului sulfuric necesar industriei superfosfaților.

*
* *

Unele aspecte privind alegerea bazelor de materii prime pentru produsele organice

În străinătate, se observă în ultimii doi ani, pentru unele fabricații, o orientare nouă în ceea ce privește baza de materii prime ; această orientare este determinată atît de volumul de investiții necesar obținerii acestora în noile instalații, cît și de prețul de cost și de disponibilul de materii prime, din cele folosite pînă acum. Astfel, în unele țări în care există o industrie petrochimică, cum este U.R.S.S., fabricația etanolului pe cale de sinteză cîștigă din ce în ce mai mult teren în dauna procedeului vechi de fermentație.

În alte țări, procedeul fermentativ a început să fie părăsit și în ceea ce privește obținerea acetonei, care se fabrică prin sinteză, fie împreună cu fenolul prin procedeul hidroperoxid de cumen, fie prin oxidarea catalitică a alcoolului izopropilic cu obținerea de acetonă și apă oxigenată ; instalația care deservește acest procedeu permite și oxidarea propilenei pentru obținerea acroleinei, care cu alcoolul izopropilic duce la formarea de alcool alilic și acetonă. Prin oxidarea alcoolului alilic cu apă oxigenată se obțin două molecule de acetonă și o moleculă de glicerină. Acest procedeu prezintă avantajul că în aceeași instalație se pot obține : apă oxigenată, alcool alilic, acroleină, glicerină și acetonă. De asemenea, acetona a început să se producă industrial și prin dehidrogenarea alcoolului izopropilic.

Un alt produs foarte important în industria de sinteză organică, acetilena, începe să revină în parte de la gaze naturale la carbid, noile instalații mergînd în unele țări mai mult pe cuptoare de carbid decît pe instalațiile de obținere a acetilenei din gazele naturale, datorită investițiilor specifice care ajung pentru primele la jumătatea celor necesare pentru cele din urmă.

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

89. IODUL I_2

(urmare)

Consumurile specifice de materii prime, pentru o apă de sondă cu un conţinut de 65 g I/m³, sînt următoarele pentru una tonă de iod :

Apă de sondă	17 000 m³ :
Argint (pierderi 1%)	8 kg :
Acid azotic	450 kg :
Şpan de fier	370 kg ;
Acid sulfuric 96%	2 200 kg ;
Clor	400 kg ;
Acid chorhidric	mici cantităţi variabile după compoziţia apei de sondă.

e) Din salpetru de Chile, prin extracţia din apele rămase de la recristalizarea acesteia. Soluţiile reziduale conţinînd 5—12 g iod/l sub formă de ioduri şi iodaţi sînt tratate cu sulfit sau bisulfit de sodiu, cu formare de iod precipitat, care este reţinut pe filtre-prese şi apoi distilat ;

f) Din alge, fie prin extracţie din cenuşa acestora, fie prin distilarea uscată a lor. În ultimul caz, în paralel se obţin gudroane, gaze combustibile şi un cărbune care, prin activare, capătă o putere de adsorbţie mare. În primul procedeu, algele se ard iar din cenuşa lor, care conţine iod în proporţie de 0,04—0,5% în funcţie de specia respectivă, extracţia iodului se face cu apă în extractoare de contracurent, obţinîndu-se o soluţie de iodură ce conţine pînă la 4 g iod/l. Prin tratare cu bioxid de mangan şi acid sulfuric, iodul precipită sub formă brută. Uscat apoi, el este supus sublimării.

Utilizări : aproximativ 60% din întreaga producţie de iod se foloseşte la fabricarea iodurii de potasiu, 10% la fabricarea iodurii de sodiu, 5% la fabricarea altor compuşi anorgani, 10% este folosit ca atare şi 15% la fabricarea de compuşi organici.

În ceea ce priveşte alegerea procedeului celui mai economic, acesta este condiţionat în primul rînd de baza de materii prime existentă. Pînă la fabricarea industrială a iodului din apele de sondă, iodul a fost produs în principal din apele mume de la dizolvarea salpetrului de Chile, şi în mică măsură prin extracţie din alge. Problema obţinerii iodului din alge, respectiv colectarea are un caracter sezonier şi foarte localizat în acele locuri în care valurile mării aruncă alge conţinînd iod, la mal, o colectare sistematică a acestora nefiind economică. Din jurul anului 1930, cînd au fost puse în funcţiune primele instalaţii pentru obţinerea iodului din apele de sondă, acestea au devenit pe plan mondial principala materie primă şi au determinat în mare măsură extinderea producţiei şi reducerea preţului.

Datorită compoziţiei foarte variate a apelor de sondă, este greu de apreciat care dintre cele patru procedee descrise apare ca cel mai avantajos. Procedeul (*d*), în care precipitarea iodului se face cu ajutorul azotatului de argint şi care necesită investiţii mai mici este condiţionat de preţul argintului şi de aceea este mai puţin răspîndit.

Procedeul (*b*), în care adsorbţia se face pe cărbune activ implică un consum mare din acest produs, aşa încît este condiţionat de preţul de revenire al cărbunelui activ.

Cel mai răspîndit procedeu, care în unele ţări cu resurse mari de petrol asigură practic întreaga producţie de iod, este primul procedeu în care extragerea iodului se face prin suflare cu aer. Deşi sînt mai voluminoase, consumurile de materii prime şi de energie pentru suflarea aerului sînt îndeajuns de reduse ca să determine astăzi, ca acest procedeu să le concureze totuşi pe celelalte în ceea ce priveşte preţul de cost. Aceasta nu înseamnă totuşi că el este aplicabil în orice condiţii şi că celelalte procedee sînt nerentabile. În funcţie de compoziţia apelor de sondă, de conţinutul lor în iod şi în acizi naftenici, de preţul energiei electrice şi de volumul producţiei, cele patru procedee de extracţie a iodului din apele de sondă îşi găsesc utilitatea corespunzătoare.

90. HIPOCLORITUL DE SODIU — NaOCl

a) Se obţine prin saturarea unei soluţii de hidroxid de sodiu 30%, cu clor gazos, în rezervoare de beton prevăzute cu serpentine de răcire a soluţiei şi cu agitatoare, necesare unei amestecări continue a soluţiei, pentru a evita supraîncălzirile locale care duc la descompunerea rapidă a hipocloritului de sodiu format. Saturarea soluţiei de hidroxid de sodiu se poate face şi în turnuri cu umplutură, în contracurent, cu recircularea soluţiei, instalaţie ce permite obţinerea unui hipoclorit de sodiu de concentraţie dorită. Concentraţia uzuală a soluţiilor de hipoclorit este de 25—30% clor activ.

b) Prin saturarea unei soluţii de carbonat de sodiu cu clor în aceleaşi condiţii, cu formare de hipoclorit, clorură şi bicarbonat de sodiu. În acest procedeu o continuare a clorurării bicarbonatului de sodiu format duce în continuare la formarea de hipoclorit de sodiu, bioxid de carbon şi clorură de sodiu, însă bioxidul de carbon format descompune acidul hipocloros, aşa încît clorurarea sodei trebuie oprită înainte de începerea degajării bioxidului de carbon.

c) Prin electroliza soluţiei de clorură de sodiu în celule speciale fără diafragmă, în care hipocloritul de sodiu rezultă din reacţia dintre clorul degajat la anod şi hidroxidul de sodiu format la catod. Pentru această electroliză, saramura obţinută prin dizolvarea în apă a clorurii de sodiu este purificată de sărurile de calciu şi de magneziu care, în cantităţi mari, formează cruste pe catozi, şi trimisă în electrolizoare.

— În celule cu acţiune discontinuă, prevăzute cu dispozitive de răcire cu apă, astfel

ca temperatura din celule să nu depăşească 25°C, se folosesc electrozi de grafit, la o tensiune de 3,7—4,2 V. Concentraţia saramurii este de 15—17%, iar pentru obţinerea unei soluţii de hipoclorit cu un conţinut de 10,5 g clor activ/l, randamentul de curent este de 61,9%, consumul de energie electrică 5,08 kWh, iar consumul de clorură de sodiu pentru 1 kg de clor activ este de 16,2 kg.

— În electrolizorii continui cu catozi de grafit şi anozi de platină iridiată, prevăzuţi, de asemenea, cu serpentine de răcire. Tensiunea pe celulă este de circa 6 V, concentraţia saramurii 10%, randamentul de curent 60—65%, iar pentru un conţinut de clor activ de 20 g/l, consumul de energie la un kilogram de clor activ este de 7 kWh şi consumul de sare pentru un kilogram de clor activ este de 5—5,3 kg. Pentru reducerea activităţii reducătoare a catozilor în timpul electrolizei, saramurii i se adaugă clorură de calciu 0,1%, precum şi puţin colofoniu sau terebentină.

— În electrolizorii continui cu ambii electrozi confecţionaţi din reţele de platină iridiată, aşezaţi orizontal pe fundul celulei în care se foloseşte o soluţie de saramură de 15%, prevăzuţi, de asemenea, cu instalaţii de răcire care asigură o temperatură de regim a saramurii de 21°C, sînt realizaţi următorii indici :

a) Pentru obţinerea unei soluţii de hipoclorit cu un conţinut de 20 g clor activ la litru :

Randament de curent 82% ;

Consum de energie electrică pentru un kg clor activ 5,56 kWh ;

Consum de NaCl pentru un kg clor activ 7,50 kg.

b) Pentru obţinerea unei soluţii de hipoclorit cu un conţinut de 35 g clor activ la litru :

Randament de curent 64% ;

Consum de energie electrică pentru un kilogram clor activ 7,14 kWh ;

Consumul de NaCl pentru un kilogram de clor activ 4,28 kg.

Utilizări : Întreaga producţie de hipoclorit de sodiu este consumată de industria textilă şi a celulozei, ca agent de albire, în locul clorurii de var, faţă de care prezintă avantajul că nu lasă o cantitate mare de reziduuri insolubile care să implice decantări prealabile înainte de folosire.

Dintre cele trei procedee descrise, cel mai economic este cel electrolitic care pleacă de la clorura de sodiu, materie primă folosită şi în primele două procedee de obţinere a hipocloritului de sodiu, pentru clor, hidroxid şi carbonat de sodiu şi care sînt folosite la rîndul lor ca materii prime.

Datorită nestabilităţii în timp a hipocloritului de sodiu, procedeul cel mai raţional de utilizare al lui ar fi sub formă de soluţie fabricată electrolitic chiar la locul de consum ; ceea ce ar însemna practic dotarea industriilor textile şi de celuloză cu mici ateliere de electroliză. În aceste condiţii, preţul unui kilogram de clor activ la locul şi momentul utilizării este cel mai mic posibil.

91. APA OXIGENATĂ H_2O_2

a) Se obţine prin electroliza sulfatului acid de amoniu care este oxidat anodic la persulfat urmată de o hidroliză din care se regenerează sulfatul acid de amoniu, formîndu-se în paralel apă oxigenată. În celule de porţelan cu anozi de platină şi catozi de grafit este introdus un amestec echimolecular de acid sulfuric şi sulfat de amoniu, sub o tensiune de 5,7 V, intensitatea curentului în celulă fiind 5 400 A, iar densitatea de curent la anod 0,4—1,1 A/cm^2. Pentru a mări supratensiunea oxigenului, electrolitului i se adaugă 0,1 g/l tiocianat de amoniu. Celula este răcită pentru ca temperatura electrolitului să nu depăşească 35°C, iar prin electrolit se barbotează continuu un curent de aer care să antreneze hidrogenul ce se formează la catod, pentru a evita pericolul unei explozii.

Soluţia de persulfat de amoniu formată este trimisă la un evaporator încălzit atît cu abur direct, cît şi indirect. Aburul direct hidrolizează persulfatul de amoniu, cu formare de apă oxigenată, care împreună cu excesul de apă existent distilă sub acţiunea căldurii separîndu-se de soluţia de bisulfat de amoniu, care este răcită, filtrată, adusă la concentraţia necesară şi reintrodusă în celule. Electrolitul ce funcţionează în spaţiul catodic este, de asemenea, răcit, filtrat şi reutilizat. Amestecul de vapori de apă şi de apă oxigenată rezultat din evaporator este trimis la o coloană de distilare din porţelan, care funcţionează sub o presiune de 40 mm. Pe la baza coloanei se obţine o soluţie de apă oxigenată de 30—40% care, trimisă într-o nouă coloană funcţionînd sub acelaşi vacuum la 65°C, distilă apa oxigenată care, prinsă în apă distilată sau demineralizată în proporţia dorită, duce la soluţii de concentraţii pînă la 80—85%.

Se poate obţine prin procedee continue de distilare fracţionată apă oxigenată anhidră.

În locul persulfatului de amoniu, se poate folosi acid persulfuric sau persulfat de potasiu. Procedeul cu acid persulfuric are dezavantajul unui randament de curent mai slab (70% în loc de 80—85% cît este în cazul persulfatului de amoniu), însă prezintă avantajul că nu provoacă deranjamnte în instalaţii prin cristalizările care apar adesea la ultimul.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi, pentru obţinerea unei tone de apă oxigenată 30%, sînt următoarele :

Amoniac	22,6 kg ;
Acid sulfuric	27,2 kg ;
Apă demineralizată	815 m^3 ;
Energie electrică	5 700 kWh ;
Abur	7,6 t.

b) Prin oxidarea alchilhidroantrachinonelor, ca de exemplu etilhidroantrachinona obţinută prin reducerea etilantrachinonei cu hidrogen, în prezenţa paladiumului drept catalizator într-un solvent organic. Etilhidroantrachinona astfel obţinută este oxidată cu ajutorul aerului sau oxigenului barbotat în soluţie la 30—60°C cu formare de apă oxigenată în concentraţii de 5—6 g/l şi etilantrachinonă. Aceasta din urmă, separată, este supusă unei noi hidrogenări şi refolosită în circuit.

Din masa de reacţie în care rezultă, apa oxigenată este extrasă cu o cantitate mică de apă, obţinîndu-se direct o soluţie de 20—25% H_2O_2, care poate fi adusă apoi la concentraţia dorită prin distilare fracţionată ca şi în procedeul anterior. Randamentul în apă oxigenată faţă de hidrogenul consumat (singurul agent chimic efectiv consumat) este de 90%.

(Continuare în numărul viitor)

MŰSZAKI

Între ieri şi astăzi

s-au petrecut peste tot schimbări. Dacă într-o anumită epocă, cizmele grele erau indispensabile pentru o călătorie îndelungată, în prezent, încălţămintea uşoară, elegantă şi frumoasă ne uşurează voiajul. Şi aici, chimia este un auxiliar preţios, care favorizează satisfacerea exigenţelor omului modern. Produsele speciale, ca:

Pepsyzima, Falipol, Satilan

acţionează asupra diferitelor tipuri de piele în cursul elaborării lor şi permit realizarea efectelor dorite.

Specialiştii apreciază produsele de calitate

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

Ingineri şi tehnicieni chimişti!

Ridicarea necontenită a nivelului tehnico-profesional este o sarcină de frunte a cadrelor tehnice în lupta pentru construirea socialismului în patria noastră. „Revista de Chimie" vă ajută la realizarea acestor sarcini.

Abonaţi-vă pe anul 1960 la „Revista de Chimie"

Revista publică articole scrise de specialiştii noştri din toate sectoarele industriei chimice. În revistă găsiţi un bogat material informativ asupra noutăţilor din industria chimică din ţară şi de peste hotare.

Abonamentele se pot face la filialele şi subfilialele ASIT, precum şi prin mandat poştal la adresa:

Publicaţiile Tehnice ASIT, Bucureşti, Calea Victoriei nr. 118, Raionul I. V. Stalin (cont virament 070134 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin).

Activişti ai cercurilor ASIT din întreprinderi şi instituţii!

Redacţia „Revistei de Chimie" va premia pe acei tovarăşi care vor face cele mai multe abonamente pentru revistă.

NICI UN INGINER SAU TEHNICIAN CHIMIST FĂRĂ ABONAMENT LA „REVISTA DE CHIMIE"!

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

1. Lucrări originale maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

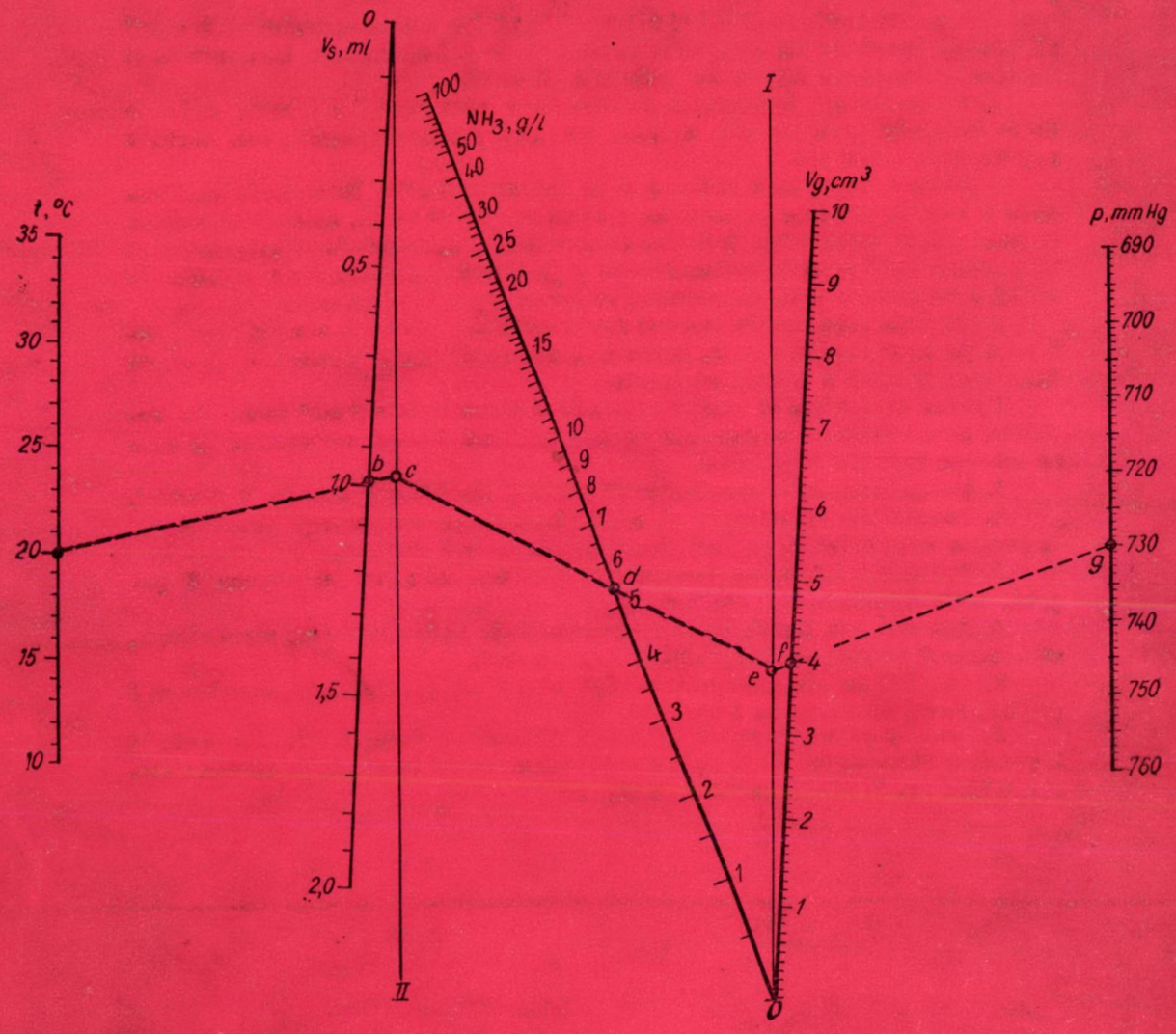
Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 13.07.30.

Pentru a se asigura prioritatea lucrărilor originale, Revista de Chimie va publica cu precădere rezultatul cercetărilor autorilor sub formă de articole rezumative, de cel mult două pagini manuscris.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3. Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13,07.30. Administraţia şi Casieria: Calea Victoriei nr. 118 Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de ASIT. Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A. S. I. T din întreaga ţară precum şi prin responsabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A S. I. T 070124 R.P.R. Filiala I. V. Stalin Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru determinarea amoniului (NH_4^+) în soluții de sulfit sau bisulfit de amoniu



(După J. Polčin — Institutul de Cercetări pentru industria celulozei — Bratislava)

Observație: Construcția nomogramei se bazează pe relația:

$$NH_3,\ g/l = \frac{Vg \cdot p}{(1 + at) \cdot 760} \cdot \frac{1{,}52}{Vs}$$

în care: Vg este volumul, în cm^3, de azot degajat din soluția de sulfit sau bisulfit de amoniu tratată prin metoda Polčin (tratare cu borax, suspensie de clorură de var, bromură de potasiu și clorură de calciu); Vs — volumul de soluție de sulfit sau bisulfit de amoniu, în ml; p — presiunea atmosferică, în mm col Hg; t — temperatura gazului și a — constantă = 0,00367.

Exemplu de determinare: Fie $Vg = 5$ cm^3; $Vs = 1{,}0$ ml; $p = 730$ mm col Hg și $t = 20°C$. Se unește punctul $f = 5$ cm^3 de pe scara Vg cu punctul $g = 730$ mm col Hg de pe scara p și se prelungește dreapta obținută pînă la intersecția cu dreapta auxiliară I (punctul e). Se unește punctul $b = 1{,}0$ ml de pe scara Vs cu punctul $a = 20°C$ de pe scara t și se prelungește dreapta obținută pînă la intersecția cu dreapta auxiliară II (punctul c). Se unesc acum punctele de intersecție e și c de pe dreptele auxiliare și la intersecția dreptei rezultate cu scara NH_3 se găsește punctul $d = 5{,}47$ g/l NH_3.

Pentru găsirea cantității de amoniu (NH_4^+) se înmulțește cantitatea de NH_3 cu 1,0592:

$$NH^+_4,\ g/l = 1{,}0592 \cdot NH_3,\ g/l = 1{,}0592 \times 5{,}47 = 5{,}79$$

C. 2268 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — București

Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERATIVĂ

R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 2 p. 65 – 132, Bucureşti, februarie 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 2, februarie 1960

CUPRINS

	Pag.
Th. Sorin, Probleme de tehnică nouă în domeniul producţiei anorganice de bază	65—66
A. Mirescu, P. Vîgă, P. Berlinschi, I. Vancea, N. Păcurar şi E. Sabo, Obţinerea clincherului aluminos prin procedeul calcar-sodă. Incercare industrială	67—70
I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar şi E. Toarnicky, Studiul proprietăţilor colcidale ale unor detergenţi folosiţi în ţara noastră	71—77
A. Roth, Calculul instalaţiilor de vid „neetanşe"	78—83
Probleme noi în industria îngrăşămintelor cu fosfor	84—107
W. Unterman şi C. Chiriac, Contribuţii la tehnologia tetraciclinei. II. Izolarea tetraciclinei din soluţia nativă prin precipitare cu ajutorul ionilor metalici	107—108
Rubrica tînărului inginer	109—110
LABORATOR	
I. Drăguşin, Metode rapide complexometrice de dozare a bariului şi sulfaţilor	110—112
Al. Sauciuc, Dozarea clortetraciclinei şi bromtetraciclinei în tetraciclina obţinută pe cale fermentativă (microdozarea colorimetrică simultană a clorului şi bromului)	113—114
SCURTE REFERATE	114—116
CRONICĂ	116—117
DOCUMENTARE	117—119
DIN ACTIVITATEA ASIT	120—123
RECENZIE	123
NOTE ECONOMICE şi INDUSTRIALE MONDIALE	124—125
INDICI TEHNICO-ECONOMICI	126—128

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

E 1446

MUSZAKI KÖNYVTÁR

СОДЕРЖАНИЕ

Т. Сорин, Вопросы новой техники в неорганической химической промышленности . . . . 65—66

А. Мирескy, П. Выга, П. Берлинский, И. Ванча, Н. Пэкурар и Е. Сабо, Получение глиноземного клинкера известняково-содовым способом. Промышленное испытание . 67—70 71—77

И. Мурешан-Кертеш, К. Мольнар и Е. Тоарницкий, Изучение коллоидных свойств ряда производимых в Румынии моющих веществ . . . . . 78—83

А. Рот, Расчет „неуплотненных" вакуумных установок . . . . . 84—107

Новые вопросы производства фосфорных удобрений

В. Унтерман и К. Кириак, К вопросу технологии тетрациклина. II. Выделение тетрациклина из маточного раствора осаждением металлическими ионами . . . . . 107—108

Сиравочник молодого инженера . . . . . 109—110

ЛАБОРАТОРИЯ

И. Дрэгушин: Скоростные комплексометрические способы определения бария и сульфатов . 110—112

А. Саучук, Определение хлортетрациклина и бромтетрациклина в тетрациклине полученном брожением (одновременное колориметрическое микродозирование хлора и брома) . . . . . 113—114

КРАТКИЕ РЕФЕРАТЫ . . . . . 114—116

ХРОНИКА . . . . . 116—117

ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . . . 117—119

ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ 123

РЕЦЕНЗИИ . . . . . 120—123

ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ . . . . . 124—125

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ . . . . . 126—128

И. Мурешан-Кертеш, К. Мольнар и Е. Тоарницкий: **Изучение коллоидных свойств ряда производимых в Румынии моющих веществ.**

Изучается поверхностная активность, тенденция к коллоидизации, растворяющая способность, реологические свойства, стабилизирующая способность, солеобразование под влиянием электролитов следующих технических и очищенных моющих средств: Пенетрол ВХ (Некал), высшие сульфатированные спирты (A S) и Мерсолат.

Д. К. 66.092.46
Rev. Chim. 11, 2, p. 71

А. Рот: **Расчет „неуплотненных" вакуумных установок.**

Рассматриваются особенности расчета вакуумных установок с „неуплотненными" сосудами. Указывается характеристика перекачки и влияние коэффициента уплотнения на характеристику, причем описывается разработанный автором метод расчета вакуумных установок в данных условиях с указанием способа расчета при условии соблюдения экономических критериев.

Д. К. 621.521 : 621.643.44
Rev. Chim. 11, 2, p. 78

В. Унтерман и К. Кириак: **К вопросу технологии тетрациклина. II. Выделение тетрациклина из маточного раствора осаждением металлическими ионами.**

Показан способ осаждения тетрациклина из маточного раствора ионами Ba^{2+} в щелочной среде. Выход комплекса 78%, причем концентрация антибиотика в комплексе колеблется в пределах 230—410 е./мг. Обсуждается механизм образования металлических комплексов тетрациклина.

Д. К. 615.779.933 : 546.431 : 66.065.2
Rev. Chim. 11, 2 p. 107

А. Саучук: **Определение хлортетрациклина и бромтетрациклина в тетрациклине полученном брожением (одновременное микродозированне хлора и брома).**

Описан способ колориметрического микродозирования хлора и брома в смеси, применяемый при определении следов хлора и бромтетрациклина в тетрациклине полученном брожением.

Д. К. 615.779.933 : 546.13 : 546.13 : 546.14 : 545.81
Rev. Chim. 11, 2, p. 113

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Th. Sorin, Probleme der modernen Technik in der anorganisch chemischen Industrie	65–66
A. Mirescu, P. Vîgă, P. Berlinschi, I. Vancea, N. Păcurar und E. Sabo, Die Erzeugung von Tonerdeklinker mit Hilfe des Kalk-Soda-Verfahrens. Grosstechnischer Versuch	67–70
I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar und E. Toarnicky, Das Studium der Kolloideigenschaften einiger inländischer Waschmittel	71–77
A. Roth, Die Berechnung von „undichten" Vakuumanlagen	78–83
Neue Probleme der Phosphordüngemittelindustrie	84–107
W. Unterman und C. Chiriac, Beiträge zur Technologie des Tetracyclins. II. Die Isolierung des Tetracyclins aus der Naturlösung durch Fällung mit Metallionen	107–108
Der Berufsführer des jungen Ingenieuren	109–110
LABORATORIUM	
I. Drăguşin, Komplexometrische Schnellbestimmungsmethoden für Barium und Sulphate	110–112
Al. Sauciuc, Die Bestimmung von Chlor- und Bromtetracyclin in dem auf Grund der Gärungesmethode hergestellten Tetracyclin (gleichzeitige kolorimetrische Mikrobestimmung von Chlor und Brom)	113–114
KURZREFERATE	114–116
CHRONIK	116–117
DOKUMENTIERUNG	117–119
AUS DER ASIT-TÄTIGKEIT	120–123
REZENSION	123
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	124–125
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	126–128

I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar and E. Toarnicky: **Das Studium der Kolloideigenschaften einiger inländischer Waschmittel.**

Es wurden folgende Eigenschaften einiger inländischer technischer und gereinigter Waschmittel (Penetrol BX — Nekal, höhere sulphatierte Alkohole — ASS und Mersolat) untersucht: Oberflächenaktivität, Kolloidierungstendenz, Lösungskapazität, rheologische Eigenschaften, Stabilisierungskapazität und Salzbildung unter der Einwirkung von Elektrolyten.

D.K. 66.092.46.
Rev. Chim. 11, 2, p. 71

Alex. Roth: **Die Berechnung von „undichten" Vakuumanlagen.**

Es werden die Besonderheiten der Berechnung von Vakuumanlagen mit „undichten" Rezipienten untersucht und die Charakteristiken des Pumpens, sowohl als der Einfluss des Dichtungskoeffizienten auf die ersteren angegeben. Der Verfasser beschreibt eine Berechnungsmethode für diese besonderen Bedingungen, die auch den wirtschaftlichen Kriterien Rechnung trägt.

D.K. 621.521 : 621.643.44
Rev. Chim. 11, 2, p. 78

W. Unterman und C. Chiriac: **Beiträge zur Technologie des Tetracyclins II. Die Isolierung des Tetracyclins aus der Naturlösung durch Fällung mit Metallionen.**

Die Verfasser beschreiben ein Fällungsverfahren von Tetracyclin aus der Naturlösung mit Hilfe von Ba^{2+}-Ionen in alkalischem Medium. Die Komplexierungsausbeute beträgt 78%, die Konzentration des Antibiotikums in der Komplexverbindung liegt zwischen 230 und 410 E/mg. Es werden die Metallkomplexverdindungen des Tetracyclins erörtert.

D.K. 615.779.933 : 546.431 : 66.065.2
Rev. Chim. 11, 2, p. 107

Al. Sauciuc: **Die Bestimmung von Chlor- und Bromtetracyclin in dem auf Grund der Gärungsmethode hergestellten Tetracyclin (gleichzeitige kolorimetrische Mikrobestimmung von Chlor und Brom).**

Es wird eine kolorimetrische Mikrobestimmungsmethode für Clor-und Bromgemische die für die Bestimmungen von Spuren Chlor und Brom-tetracyclin in auf dem Gärungswege hergestellten Tetracyclin anwendbar ist.

D.K. 615.779.933 : 546.13 : 546.14 : 545.81
Rev. Chim. 11, 2, pi 113

SOMMAIRE

	Pag.
Th. Sorin, Problèmes de technique moderne dans l'industrie chimique anorganique	65—66
A. Mirescu, P. Vîgă, P. Berlinschi, L. Vancea, N. Păcurar et E. Sabo, L'obtention du clinker alumineux par le procédé calcaire-soude. Essai industriel	67—70
I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar et N. Toarniky, L'étude des propriétés colloidales de certains détergents fabriqués en R.P. Roumaine	71—77
A. Roth, Le calcul des installations de vide „non-étanches".	78—83
Nouveaux problèmes de l'industrie des engrais à base de phosphore	84—107
W. Unterman et C. Chiriac, Contributions à la technologie de la tétracycline. II. La séparation de la tétracycline de la solution native par précipitation à l'aide des ions métalliques	107—108
Le guide du jeune ingénieur	109—110
LABORATOIRE	
I. Drăguşin, Méthodes compléxométriques rapides pour le dosage du barium et des sulphates	110—112
Al. Sauciuc, Le dosage de la chlortétracycline et de la bromtétracycline dans la tétracycline obtenue par voie fermentative (le microdosage colorimétrique simultané du chlore et du brome).	113—114
COMPTES-RENDUS	114—116
CHRONIQUE	116—117
DOCUMENTATION	117—119
RÉCENSION	120—123
DE L'ACTIVITÉ DE L'ASIT	123
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES	124—125
INDEXES TECHNICO-ÉCONOMIQUES	126—128

I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar et E. Toarnicky: **L'étude des propriétés colloidales de certains détergents fabriqués en R. P. Roumaine.**

On étudie l'activité superficielle, la tendance de colloidation, la capacité de solubilisation, les propriétés rhéologiques, la capacité de stabilisation et de salification par l'action des électrolytes, des détergents techniques et purifiés suivants : Pénétrol BX (Nécal), alcools supérieurs sulphatés (ASS) et Mersolate.

C.D. 66.092.46
Rev, Chim. 11, 2, p. 71

Alex. Roth: **Le calcul des installations de vide „non-étanches".**

L'article s'occupe des particularités du calcul des installations de vide pourvues de récipients „non-étanches". On présente les caractéristiques du pompage et l'influence du coefficient d'étanchement sur ces caractéristiques, en décrivant la méthode élaborée par l'auteur pour le calcul des installations de vide fonctionnant dans ces conditions. Cette méthode tient compte aussi des critères économiques.

C.D. 621.521 : 621.643.44
Rev. Chim. 11, 2, p. 78

W. Unterman et C. Chiriac: **Contributions à la téchnologie de la tetracycline. II. La séparation de la tetracycline de la solution native par précipitation à l'aide des ions métalliques.**

Les auteurs présentent un procédé de précipitation de la tetracycline de la solution native, à l'aide des ions de Ba^{2+} en milieu alcalin. Le rendement de la complexation est de 78%, la concentration de l'antibiotique dans le complèxe varie entre 230 et 410 U/mg. On étudie le méchanisme de la formation des complèxes metalliques de la tetracycline.

C.D. 615.779.933 : 546.431 : 66.065.2
Rev. Chim. 11, 2, p. 107

Al. Sauciuc: **Le dosage de la chlortétracycline et de la bromtétracycline dans la tétracycline obtenue par voie fermentative (le microdosage colorimétrique simultané du chlore et du brome).**

On présente une méthode pour le microdosage colorimétrique du chlore et du brome mélangés, méthode appliquée pour le dosage des traces de chlore et de bromtétracycline, contenues dans la tétracycline obtenue par voie fermentative.

C.D. 615.779.933 : 546.13 : 546.14 : 545.81
Rev. Chim. 11, 2, p. 113

CONTENTS

	Pag.
Th. Sorin, Problems of modern technique in the inorganic chemical industry	65—66
A. Mirescu, P. Vîgă, P. Berlinschi, I. Vancea, N. Păcurar und E. Sabo, The obtention of aluminous clinker by the lime-soda process. Industrial test	67—70
I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar and E. Toarnicky, A study on the colloidal properties of some indigenous detergents	71—77
A. Roth, Calculation of the „untight" vacuum plants.	78—83
New problems in the phosphorus fertilizers industry	84—107
W. Unterman and C. Chiriac, Contributions to the technology of tetracycline. II. The separation of tetracyclines from the native solution by precipitation with metallic ions	107—108
The guide of the young engineer	109—110
LABORATORY	
I. Drăguşin, Rapid complexometric methods for the determination of barium and sulphates	110—112
Al. Sauciuc, The determination of chlor- and bromtetracycline in the tetracycline obtained by the fermentative method (simultaneous colorimetric microdetermination of chlorine and bromine)	113—114
BRIEF REPORTS	114—116
CHRONICAL	116—117
DOCUMENTATION	117—119
ON THE ASIT ACTIVITY	120—123
REVIEW	123
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD.	124—125
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	126—128

I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar und E. Toarnicky: **A study on the colloidal properties of some indigenous detergents.**

The authors studied the surface activity, the colloidization tendency, the solubilization capacity, the rheologic properties, the stabilisation capacity and salification under the action of electrolytes for the following commercial and purified detergents: Penetrol BX (Necal), higher sulphatized alcohols (ASS) and Mersolate.

D.C. 66.092.46

Rev. Chim. 11, 2, p. 71

Alex. Roth: **Calculation of the „untight" vacuum plants.**

The article presents the particularities of the calculation of vacuum plants with „untight" vessels. The characteristics of pumping and the influence of the tightness coefficient on the first one are exposed, as well as the method, elaborated by the author for calculating the vacuum plants in these conditions. The author showed also the calculation possibilities with regard to the economic criterions.

D.C. 621.521 : 621.643.44

Rev. Chim. 11, 2, p. 78

W. Unterman and C. Chiriac: **Contributions to the technology of tetracycline. II. The separation of tetracycline from the native solution by precipitation with metallic ions.**

The authors present a precipitation process of tetracycline from the native solution by aid of Ba^{2+}-iones in alcaline medium. The complexing yield is of 78%, the concentration of the antibiotic in the complex varied from 230 to 410 U/mg. A discussion is given on the mechanism of the metallic tetracycline complexes formation.

D.C. 615.779.933 : 546.431 : 66.065.2

Rev. Chim. 11, 2, p. 107

Al. Sauciuc: **The determination of chlor- and bromtetracycline in the tetracycline, obtained by the fermentative method (simultaneous colorimetric microdetermination of chlorine and bromine).**

A method of colorimetric microdetermination of chlorine-bromine mixtures is given, applied to the determination of traces of chlorine and bromtetracycline in the tetracycline, obtained by the fermentative method.

D.C. 615.779.933 : 546.13 : 546.14 : 545.81.

Rev. Chim. 11, 2, p. 113

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 2 Februarie 1960

PROBLEME DE TEHNICĂ NOUĂ ÎN DOMENIUL PRODUCŢIEI ANORGANICE DE BAZĂ

Ing. Th. Sorin
Direcţia generală a industriei anorganice şi a metalurgiei neferoase

Ritmul de dezvoltare a ţării noastre, atît pe linia industriei, cît şi a agriculturii, impune fabricarea unor cantităţi din ce în ce mai mari de produse anorganice de bază.

Activul de muncă din uzinele producătoare a realizat această sarcină depăşind în anul 1959 faţă de anul 1958 valoarea producţiei globale cu 29,2% ; la acid sulfuric cu 42% ; la sodă caustică cu 56% ; la sodă calcinată cu 24% şi la îngrăşăminte fosfatice cu 125%.

Plenara C.C. al P.M.R. din 3—5 decembrie 1959 a pus probleme foarte precise şi a trasat sarcini deosebit de importante industriei noastre chimice. Tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej subliniază necesitatea aprovizionării cu cantităţi din ce în ce mai mari de îngrăşăminte şi insecto-fungicide a agriculturii, pentru ca aceasta să poată face faţă nivelului de trai mereu crescînd al poporului muncitor.

Este necesar să se dezvolte industria maselor plastice şi a fibrelor sintetice. Se mai precizează însă, în materialele plenarei, ca această producţie să se facă la nivelul tehnicii mondiale cele mai înaintate, adică să se producă mult, bun şi ieftin, mereu mai ieftin şi mereu mai bun, în instalaţii care să coste din ce în ce mai puţin în raport cu produsul fabricat, exploatarea instalaţiilor făcîndu-se în condiţii avansate de mecanizare şi automatizare, eliminînd prin aceasta munca brută a omului.

De asemenea, trebuie să se folosească consumuri specifice tinzînd spre teoretic, prin eliminarea risipei, cît şi prin aplicarea celor mai potrivite procese tehnologice, prin care să se valorifice complex şi total materia primă.

Trebuie să se intensifice folosirea utilajului, acordîndu-se toată grija necesară întreţinerii pe de o parte, iar pe de altă parte, urmărind obţinerea unor cantităţi sporite de produse, folosind un fond de timp extensiv.

Aceasta înseamnă dezvoltarea puternică a industriei de acid sulfuric şi superfosfat, dezvoltarea industriei de sodă caustică şi clor, dezvoltarea industriei de sodă amoniacală şi produse secundare.

Fabricarea acidului sulfuric sub aspectele menţionate în prima parte a acestui articol pune o serie de probleme, printre care citäm :

— Construcţia unor linii de acid sulfuric, cu o capacitate de minimum 100 000 t/an MH, capacitate considerată astăzi ca formînd o unitate economică rentabilă.

Aceste unităţi permit investiţii necesare recuperării majorităţii căldurii degajate în procesul de oxidare, contribuind astfel cu circa 15% la scăderea preţului de cost. A încerca recuperarea la unităţi mai mici ar duce la investiţii insuficient de rentabile, dată fiind necesitatea montării unor cazane recuperatoare, cît şi a unui grup turbogenerator pentru recuperarea energiei. Grupurile ce se construiesc în prezent la noi în ţară corespund unor asemenea unităţi.

— Tehnologia nouă folosită actualmente în fabricarea acidului sulfuric simplifică în mod substanţial aparatura, reducînd numărul turnurilor din sistem, păstrînd cîte un turn de spălare, uscare şi absorbţie, stropite cu cantităţi foarte mari de acid.

De asemenea, se indică folosirea unei singure sobe de contact de 300 t MH/zi, cu un volant foarte mare de căldură, cu indici ridicaţi de transformare catalitică a SO_2 în SO_3, de circa 98%.

Pentru ţara noastră, materiile prime de bază pentru fabricarea acidului sulfuric sînt şi rămîn în continuare pentru o perioadă de timp îndelungată piritele, mai mult sau mai puţin bogate, rezultate ca produse secundare sau ca produse intermediare în procesele de obţinere a metalelor neferoase şi feroase.

În faţa tehnicienilor noştri stau probleme foarte grele de rezolvat în acest domeniu. Prezenţa în minereu, cît şi în concentrat a arsenului în special, cît şi a stibiului, ridică probleme tehnologice şi tehnico-economice foarte spinoase.

Dacă se valorifică fierul aflat în proporţie de minimum 40% în aceste pirite, pentru a fi folosit în procesele metalurgice este necesar ca el să nu conţină decît cantităţi foarte mici sau să fie lipsit complet de arsen şi de stibiu. Pînă în prezent, arderea intensivă a piritelor, pe lîngă avantajele considerabile pe care le are în comparaţie cu arderea în cuptoare mecanice, prezintă şi două mari dezavantaje : în primul rînd cantitatea mare de praf antrenată de gaze (10—15 ori) faţă de procesul de ardere în cuptoarele mecanice şi în al doilea rînd faptul ne-

plăcut că „prăjitul" adică minereul de fier propriu-zis conține arsen și stibiu în proporție de aproape 1%. Un asemenea produs nu poate fi folosit decît în diluții mari cu minereuri de fier lipsite de acești metaloizi. De unde necesitatea absolută pentru tehnicienii noștri să conceapă și să elaboreze procedee care să permită eliminarea arsenului, pentru a putea folosi arderea în pat fludizat.

Pînă în prezent nu se cunoaște decît o modalitate de a elimina arsenul, și anume folosirea cuptoarelor mecanice. Acest lucru nu prezintă nici un fel de avantaj, cuptoarele mecanice fiind cunoscute din practica de ani de zile pentru slaba lor productivitate, pentru greutățile pe care le întîmpină muncitorii în producție în special cu piritele flotate, cu conținut de metale neferoase (tălpi, lipituri, uzura foarte mare a utilajului în mișcare, brațe și dinți), cum și uzura mare a axelor, a căror structură ca și a celorlalate părți metalice se modifică în cursul exploatării din cauza temperaturii și a acțiunii directe a sulfului sau a celorlalți componenți. Această acțiune combinată cu coroziunea și abraziunea duce într-un timp relativ scurt la producerea de spărturi în ax și astfel la slăbirea mecanică a sistemului și la diluarea gazelor.

Cuptoarele mecanice, datorită unei concentrații scăzute de gaze (7—8% față de 12—13% SO_2 în sistemele intensive) duc la o scumpire a întregii instalații, care trebuie să fie dimensionată corespunzător.

În ultimul timp, în afară de cuptoarele folosite pînă acum și actualmente încă în exploatare, cuptoare avînd o capacitate de maximum 25—30 t pirită/cuptor/zi lucrează în paralel și cuptoare cu o capacitate de circa 70 și chiar 100 t pirită/zi. La aceste cuptoare s-au montat și cazane recuperatoare de căldură, reușindu-se a se recupera însă numai circa 70% din căldură, rentabilitatea acestei investiții rămînînd sub semnul întrebării. În cazul acestor cuptoare se mai folosește recircularea gazelor absorbite, pentru a se ajunge astfel la o concentrație de 10—11% SO_2.

Așa cum s-a arătat anterior, acest tip de cuptor permite singur — după cît ne este cunoscut în momentul de față — obținerea unui minereu de fier lipsit de arsen.

Fără îndoială că, în această ipoteză, prețul de cost al acidului sulfuric nu va putea fi acela obținut în cuptoarele cu pat fluidizat. Factorii negativi vor fi amortizările crescute, cheltuielile de întreținere a secției, precum și salariile directe.

Această problemă deosebit de complexă, așa cum am menționat, atît sub raportul tehnic cît și economic, este una dintre preocupările ce stau în fața sectorului nostru de acid sulfuric.

Un alt aspect al industriei noastre de acid sulfuric este necesitatea înlocuirii unor utilaje de slabă productivitate, cum ar fi sobele de contact cu țevi, acolo unde ele mai există, cu sobe etajate de productivitate mărită (sobe de 70—80 t MH/zi, cu randamente de circa 97—98% față de 91—94%, cît sînt în prezent). De asemenea, urmează să se înlocuiască sistemele actuale de prăjire, în raport cu calitatea materiei prime (fără arsen sau cu arsen puțin), prin prăjire în pat fluidizat.

În domeniul instalațiilor cu turnuri și camere este indicată folosirea unei stropiri oxidante intensive, pentru a ridica productivitatea utilajelor.

Va trebui să se realizeze eliminarea cvasi totală a concentrării acidului de camere, transportînd acidul de turnuri, prin încărcarea ca atare în vagoane cisterne, adăugînd inhibitori sau amestecînd cu acid de contact acolo unde există, pentru a elimina un post important din prețul de cost.

În ceea ce privește sectorul de îngrășăminte fosfatice o problemă de tehnică nouă care se pune este construirea de instalații de superfosfat simplu, care vor scoate din reactor sau din seria de aparate care formează ansamblul fabricației, un produs cu un conținut maxim de P_2O_5 solubil în apă, fără a mai necesita nici un fel de maturare suplimentară. Acest produs va trebui să fie, dacă va fi posibil, gata granulat, pentru a evita construcții de depozite disproporționate și pentru a elimina blocarea fondurilor în produse intermediare, dată fiind necesitatea maturării. Obținerea unor produse standard pentru a veni în ajutorul agriculturii și obținerea unor produse calitativ superioare la un preț de cost scăzut, nemaifiind grevate de amortizări inutile, ar fi consecința logică.

Semnalăm că încercările de laborator, semiindustriale și chiar industriale din alte țări, de a pulveriza un material foarte fin măcinat într-un reactor concomitent cu acidul sulfuric concentrat la o temperatură ridicată au dus, după documentațiile existente, la produsele menționate.

Obținerea concomitentă și a unor granule de mărime potrivită este foarte avantajoasă. Se pare că în acest domeniu s-a folosit, cu rezultate interesante, principiul patului fluidizat, obținîndu-se granule de 0,5—1 mm, gata pentru expediție. În unele procedee se combină granularea cu uscarea, accelerînd astfel maturarea produsului.

Laboratoarele uzinale cît și ICECHIM-ul au ca sarcină să studieze cu mare atenție noile materii prime, noi sorturi de apatite, materii prime foarte valoroase, care cer însă un tratament specific. Va fi necesar să se monteze instalații de măcinare fină pentru a obține randamente ridicate de extracție.

Toate aceste probleme trebuie să ne preocupe într-un mod deosebit, deoarece perspectiva de dezvoltare a țării noastre cere ca în viitorii cinci ani să asigurăm agriculturii o cantitate de ordinul a 1 300 000 t/an superfosfat brut.

OBȚINEREA CLINCHERULUI ALUMINOS PRIN PROCEDEUL CALCAR-SODĂ
ÎNCERCARE INDUSTRIALĂ

Ing. A. Mirescu, ing. P. Vigă, ing. P. Berlinschi, ing. I. Ursescu, ing. N. Păcurar și chim. E. Sabo

Combinatul chimic „Karl Marx"

În anii 1953—1954 ICECHIM a efectuat încercări industriale, la Combinatul chimic „Karl Marx" de obținere a unui clincher aluminos prin procedeul calcar-sodă. În aceste cercetări s-a constatat lipsa unui dispozitiv adecvat pentru raclarea depunerilor în zona de uscare. De asemenea, finețea pastei era nesatisfăcătoare (13% refuz pe sita de 4 900 ochiuri/cm^2) și umiditatea pastei prea mare (48—51,5%).

La pompa de injecție sistem duplex s-a constatat o presiune oscilantă între 2 și 15 at.

Clincherul s-a obținut în cea mai mare parte din arderea ulterioară a crustelor desprinse manual de pe pereții cuptorului rotativ.

Pentru a verifica datele experimentale, cu modificările propuse s-a impus reluarea încercărilor de a obține clincher prin metoda calcar-sodă, la Combinatul chimic „Karl Marx".

Prin încercările efectuate la Combinatul chimic „Karl Marx" s-a urmărit posibilitatea obținerii clincherului calcar-sodă prin fabricarea lui curentă în cuptorul rotativ existent și determinarea parametrilor tehnologici necesari pentru proiectarea instalațiilor anexe și a modificărilor în vederea trecerii la un nou proces tehnologic, cu mărirea capacității instalației de alumină hidratată.

De asemenea, s-a urmărit și stabilirea economicității noului procedeu.

Adaptarea instalațiilor de fabricare a clincherului de aluminat de calciu, în vederea încercărilor

S-au făcut următoarele îmbunătățiri :

— la ieșirea pastei din morile de măcinare s-au schimbat toate sitele la ochiuri de 3 mm ;

— s-a creat posibilitatea introducerii de abur în rezervorul de stocaj, pe conducta de refulare a pastei ;

— s-a montat un rezervor pentru alimentarea morilor cu apă încălzită direct prin abur ;

— s-a montat o serpentină de încălzire cu abur, în rezervorul de pastă ;

— s-a montat o pompă triplex pentru injectarea pastei ;

— s-au confecționat și montat două injectoare de pastă ;

— s-a confecționat și montat raclorul cu toate anexele sale, după date sovietice.

Procesul tehnologic propus

Saturarea oxizilor din materiile prime urmează să se facă după rețeta :

$$\frac{Na_2O}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2} = 1{,}02 \text{ și } \frac{CaO}{SiO_2} = 2.$$

Materiile prime — bauxita și calcarul — se introduc după cîntărire, în concasorul cu fălci, de unde sînt transportate prin elevator și benzi, în silozurile de alimentare a morilor. Simultan se introduce sodă calcinată în dozajul corespunzător rețetei. Din silozul de alimentare, amestecul de materii prime se introduce în mod continuu în morile de măcinare, o dată cu apa caldă necesară, de circa 50°C.

Pasta rezultată trebuie să aibă umiditatea de 38—40%, iar finețea de maximum 10% refuz pe sita de 4 900 ochiuri/cm^2, corespunzător la o greutate litrică de 1 750—1 800 g.

Pasta trece în delaiorul tampon al pompei printr-o sită cu ochiuri de 3 mm, de unde este trimisă în mod discontinuu în rezervorul de stocaj. Temperatura în rezervor este menținută la 50—60°C cu ajutorul serpentinei cu abur. La umplere, se face corecția finală a pastei.

De aici, pasta este pompată periodic în rezervorul de alimentare a cuptorului, care are legătură directă la pompa de injecție triplex. Prin intermediul injectorului, pasta trebuie să fie împroșcată în cuptor, la o presiune de 10—12 at.

Cuptorul rotativ va funcționa cu o viteză de 3 minute și 48 s/rot, apoi cu 2 minute și 30 s/rot ; materialul va fi supus coacerii la o temperatură de circa 1 200°C, apoi va trece prin răcitorul cuptorului, de unde va fi transportat la depozit. Temperatura gazelor de coș la ieșirea din cuptor este de circa 250°C.

Mersul încercărilor

Materiile prime folosite au avut compoziția medie următoare :

Tabela 1

Bauxita :				
SiO_2	5,30%		TiO_2	2,5%
Al_2O_3	52,98%		CaO	0,4%
Fe_2O_3	27,64%		P.C.	11,70%
Calcarul :				
SiO_2	0,62%		CaO	55,36%
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,74%		$CaCO_3$	98,64%
			P.C.	43,24%
Sodă calcinată :				
Na_2CO_3	98%		insolubil	1,32%

Caracteristicile utilajului de bază folosit pentru încercări sînt următoarele :

Mori tubulare

lungimea	8 000 mm ;
numărul compartimentelor	3 ;
încărcătură pe compartimente	1 = 2 000 kg bare ; 2 = 2 000 kg bile ; 3 = 2 500 kg corpuri biconice ;
diametrul	1 250 mm ;
turația	32 rot/min ;

Pompă de injecție

număr pistoane	3 ;
diametrul pistonului	160 mm ;
cursa pistonului	160 mm ;
reductor de turație	1 450/800/555/395 ;
motor electric	380 V ; 30 CP ; 43 A ; n = 1 465 ;
presiunea de regim	4 at ;
debit la turație min	16 m^3/h ;

Cuptor rotativ

lungimea	60 000 mm ;
diametrul exterior	2 500 mm ;
diametrul interior	2 100 mm ;
secțiune transversală interioară	3,45 m^2 ;
grosimea șamotei	200 mm ;
panta	6% ;
volum interior	190 m^3 ;
suprafața interioară	385 m^3 ;
turația	încet 3 min, 48 s/rot ; repede 2 min, 30 s/rot ;
lungimea raclorului	12 500 mm ;
cameră de desprăfuire 2 × 4 bucăți	2 000 × 2 000 × 7 500 mm

Obținerea pastei

Pe baza analizelor s-a stabilit următorul dozaj al materiilor prime : 1 000 kg bauxită ; 182,5 kg calcar și 836 kg sodă calcinată.

Pentru a evita dificultățile de ordin practic s-a folosit amestecul : 1 000 kg bauxită, 150 kg calcar și 800 kg sodă calcinată.

Din datele asupra măcinării și caracteristicilor pastei, rezultă următoarele :

La mori, greutatea litrică	1 500—2 000 g/l ;
Temperatura pastei	45—68°C ;
Umiditatea pastei	30—60% H_2O ;
Finețea de măcinare	1—14% refuz pe sita de 4 900 ochiuri/cm^2 ;

La rezervorul de stocaj :

Greutatea litrică a pastei	1 740—1 830 g/l ;
Concentrația în sodă	22,5—24,9% ;
H_2O	37,5—40% ;
$CaCO_3$	4,12—7,62% ;
Bauxită	24,1—33,2% ;
Temperatura pastei	50—60°C ;

S-a obținut final o cantitate de 250 m^3 pastă, consumîndu-se : 143 000 kg bauxită, 21 550 kg calcar și 120 000 kg sodă calcinată.

Pasta obținută a avut analiza medie redată în tabela 2.

Tabela 2

ANALIZA MEDIE A PASTEI OBȚINUTE

SiO_2	1,88%	Na_2O	21,80%
Al_2O_3	25,75%	CaO	4,20%
Fe_2O_3	12,53%	H_2O	37,57%
TiO_2	1,19%	P.C.	31,29%

Față de modulii de saturare propuși, nu a mai fost necesară nici o corecție.

Măcinarea a durat șase zile, lucrîndu-se discontinuu cu trei mori, totalizînd un număr de 266 ore/moară.

În timpul lucrului s-a observat adeseori înfundarea gurilor la silozurile de alimentare și obturarea gurii de alimentare a morii cu sodă care s-a hidratat în contact cu apa de alimentare. Din cauza acestor înfundări, morile nu s-au putut alimenta la capacitatea optimă.

În 266 ore/moară s-au măcinat 250 m^3 pastă, revenind la 0,940 m^3/h/moară. Productivitatea morilor poate fi mărită aproape la dublu dacă se evită înfundarea cu sodă a gurilor de alimentare sau se introduce soda în alt loc.

Pasta a fost pompată discontinuu în rezervorul de stocaj unde era încălzită cu ajutorul serpentinei de abur, la 50—60°C și barbortată cu aer comprimat prin intermediul celor șapte țevi existente.

După fiecare pompare, conducta de refulare se sufla cu abur, lăsîndu-se un jet slab pentru încălzirea conductei.

Diferitele sondaje făcute în adîncimea rezervorului de stocaj a pastei au arătat o omogenitate satisfăcătoare.

Coacerea pastei

Aceasta s-a făcut cu gaz natural în cuptorul rotativ de 60 m.

După ce s-au curățit supapele de admisie și refulare ale pompei de injecție, s-a desfundat conducta de golire de la fundul rezervorului de stocaj al pastei, s-a pornit alimentarea cuptorului prin intermediul unui dozator la care s-a adaptat o sită cu ochiuri de 2 mm la conducta de admisie a pompei. Alimentarea s-a făcut apoi printr-un injector cu duză de ieșire de 7 mm și cu presiune oscilabilă între 1 și 8 at.

După o zi, s-a montat un vas tampon de 140 l la refulul pompei de alimentare, care a redus oscilațiile de presiune la 1—2 at. S-a schimbat alimentarea pe două injectoare cu duze de diametru 6 mm și presiune 5—7 at, în funcție de temperatura gazelor de ardere, la ieșirea din cuptorul rotativ.

Media volumetrică orară de barbotină introdusă în cuptor a variat între 3,38 și 4,64 m^3.

Parametrii de coacere au variat după cum urmează :

Temperatura la ieşirea gazelor de ardere între 200 şi 250°C, uneori chiar între 150 şi 450°C.

Temperatura peretelui interior al cuptorului în zona de ardere, a variat între 1 180 şi 1 230°C.

Temperatura clincherului în zona de ardere a variat între 1 200 şi 1 430°C, uneori chiar la 1 520°C.

Presiunea gazului natural s-a menţinut la 270 mm CA, iar diviziunile de la ventilul de reglare au variat între $3\,^3/_4$ şi $5\,^1/_2$, uneori ajungînd la 7.

Deschiderea şubărului pentru tiraj la coş a variat între 490 şi 700 mm, uneori ajungînd la 800 mm.

Conţinutul în oxigen din gazele de ieşire la coş variază între 4,3 şi 8%.

Conţinutul de bioxid de carbon din gazele de ieşire la coş variază între 8,2 şi 15%.

S-au fabricat în 65 ore 128,6 t clincher, ceea ce revine la 1,83 t/h sau 44 t/24 ore de mers continuu.

În comparaţie cu coacerea clincherului de aluminat de calciu, clincherul încercat s-a condus uşor. Variaţiile temperaturii de coacere cu 100—200°C au dat clincher cu aspect exterior diferit, dar cu extracţii în Al_2O_3 mai mari de 80%.

Pentru a evita pierderi mari de praf, nu s-a mers cu tiraj ridicat, din lipsa unor instalaţii de desprăfuire înaintată.

În timpul funcţionării alimentării, nu s-a întîmplat nici o înfundare a duzei injectorului, datorită păstrării riguroase a fineţei de măcinare sub 5% refuz pe sita de 4 900 ochiuri/cm^2.

După răcirea cuptorului la circa 10 m de la intrarea pastei, pe o lungime de 7 m s-a găsit un inel de material cimentat. Formarea lui poate fi pusă pe seama temperaturii scăzute uneori a gazelor arse (în ultima zi, temperatura medie a fost de 215°C, iar cea mai joasă 150°C). Literatura indică minimum 220—240°C pentru cuptoare de capacităţi mai mari, pentru ca picăturile de pastă atunci cînd ating pereţii să conţină sub 10% umiditate, iar puţinele părţi care conţin mai mult să fie răzuite de raclor.

Introducerea injectorului în partea mobilă circa 2 500 mm nu pare recomandabilă, fiindcă mută inelul dincolo de zona unde lucrează raclorul.

Pentru aceeaşi încărcare a cuptorului, comparativ cu clincherul de aluminat de calciu, consumul de gaz natural este mai mic.

Caracteristicile clincherului

S-au luat probe reprezentative de clincher în fiecare oră. S-au omogenizat şi s-au analizat gravimetric şi li s-a făcut extracţia.

Solubilizarea s-a făcut în laborator pe probe de 200 g clincher trecut prin sita cu ochiuri de 0,25 mm. Timp de solubilizare 30 min, temperatura 70—80°C şi agitare mecanică. Filtrarea noroaielor s-a făcut relativ uşor, iar granulele şi-au păstrat mărimea iniţială în cea mai mare parte.

Randamentul în Al_2O_3 a crescut cu 0,7% după încă o spălare a noroaielor cu apă fierbinte.

Silicea dizolvată în soluţia de aluminat a variat între: 0,74 şi 0,82% exprimată în greutatea clincherului sau 2,22—2,46% asupra Al_2O_3 extras, ceea ce dă 40—45 modul de silice.

Porozitatea a variat între 7,25 şi 20,2.

Din aspectul fizic la spărtură, clincherul obţinut se poate caracteriza ca topitură-clincher, deci o coacere avansată, în care produsul este granulat şi extracţia bună. Analiza gravimetrică a clincherului se prezintă astfel:

SiO_2	2,86—3,58% ;
Al_2O_3	38,38—45,1% ;
Fe_2O_3	17,16—17,91% ;
TiO_2	1,20—2,12% ;
CaO	6,10—7,98% ;
Na_2O	27,94—30,79% ;
P.C.	0,18—1,2%.

Al_2O_3 extras faţă de clincher variază între 31,6 şi 35,5%, cea ce corespunde unor randamente de extracţie a clincherului care au variat între 81,5 şi 89,5% Al_2O_3 solubil, cu o singură spălare, cu raport solid/lichid 1 : 1.

Raportul caustic corespunzător a variat între 1,37 şi 1,47.

Se remarcă o concentraţie relativ ridicată în Al_2O_3 şi Fe_2O_3 a clincherului. Aceasta se explică prin concentraţia mică a SiO_2 care nu a dus la diluare cu CaO.

Faţă de analiza pastei, în clincher s-a menţinut excesul mic de CaO (0,5—1%). Apare şi o subdozare în Na_2O, care nu influenţează extracţia, după datele din literatură, extracţia finală de Al_2O_3 fiind favorizată din cauza procentului mare de Fe_2O_3 specific bauxitelor noastre.

Din analiza granulometrică a clincherului rezultă că jumătate din clincher a avut o granulaţie cuprinsă între 1,5 şi 15 mm, iar greutatea litrică a variat între 1 360 şi 1 570 g.

Menţionăm cîteva date în legătură cu noroiul roşu:

Din 1 000 g clincher rezultă 750 g noroi umed (H_2O = 43,1%), compus din: 427 g noroi uscat şi 323 g apă.

O analiză de noroi uscat se prezintă astfel:

P.C.%	= 10,68
SiO_2%	= 5,53
CaO%	= 8,6
Fe_2O_3%	= 45,0
TiO_2%	= 4,06
Al_2O_3%	= 12,34
Na_2O%	= 9,00

Privitor la producția zilnică de clincher, din datele obținute reiese că în ipoteza că s-ar realiza toate amenajările efectuate la cuptor s-ar putea aprecia pentru cuptorul încercat o producție zilnică de circa 60 t.

Desprăfuirea

Aceasta s-a realizat prin cele două serii de cîte 4 camere existente. Datele în legătură cu praful recuperat sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Proba (ușa)	1	2	3	4	5	6	7	8
Greutatea litrică	0,683	0,687	0,635	0,615	0,663	0,635	0,718	0,729
Refuz sită ochi de 0,1 mm	0,5	1,1	0,1	—	—	—	—	—
0,5 mm	2,5	8,3	1,9	3,2	—	—	0,5	—
0,2 mm	37,6	58,2	52,4	54,5	14	8	8,7	2,1
0,1 mm	35,3	17,6	37,9	30,5	34,5	48,6	39,5	33,5
0,063 mm	17,0	10,0	11,4	7,7	27,5	28,8	25,0	32,8
Trecerea prin sita cu ochiuri de 0,063 mm	8,0	1,7	1,8	4,0	23,6	14,8	27,5	41,2

Cantitatea de praf recuperabilă	26 t ;
Greutatea litrică medie fără tasare	0,670 kg ;
Umiditate	0,6—0,26% ;
Pierderi la calcinare	27% ;
Diferență de concentrație în Na_2CO_3 între ușa 1 și baza coșului	4,75% ;
Praf transformabil în clincher	19 t ;
Praf rezultat în % față de clincherul fabricat	14,8%.

Într-un proces tehnologic normal, praful se reintroduce în cuptor și contribuie la creșterea productivității acestuia.

Bilanț de materiale

Pastă fabricată	250 m^3 ;
Densitate	1 770 ;
Umiditate	37,6% ;
P.C. (pastă uscată)	31,3% ;
Bauxită	143 t ;
Calcar	21,5 t ;
Sodă calcinată	120 t ;
Clincher teoretic	192,5 t ;
Clincher fabricat	128,6 t ;
Clincher (ca material în inel)	28,3 t ;
Clincher (ca praf recuperabil)	19 t ;
Clincher (ca topitură în cuptor)	5 t ;
Clincher total recuperabil	180,9 t ;
Pierderi nerecuperabile	11,6 t.

Consumurile specifice de materii prime și auxiliare sînt numai informative, neputînd fi comparabile pentru un mers continuu, dar ele se pot deduce din bilanțul de materiale.

Prețul de cost

A fost stabilit după prețul de cost realizat în 1957 la fabricarea aluminei hidratate, iar unde nu au fost date, s-au luat cifre din literatură sau au fost estimate. Randamentul de solubilizare a fost luat 80%, așa cum rezultă și din studiul ICECHIM.

Calculul CIF-ului s-a făcut pentru o producție de 18 000 t/an clincher aluminos, care ar da 12 000 t/an alumină hidratată. Nu s-a luat în considerare calcinarea aluminei.

Față de prețul aluminei hidratate prin procedeul actual, alumina hidratată prin procedeul calcar-sodă, după toate amenajările necesare ar costa de 2—2,5 ori mai puțin. Aceasta rezultă din datele înregistrate în cursul încercărilor, dintre care în prezentul referat figurează doar o mică parte.

Concluzii

1. S-a stabilit că bauxitele noastre se pretează a fi prelucrate în scopul extracției aluminei, prin procedeul calcar-sodă, cu randamente superioare procedeului actual.

2. S-a reușit să se obțină, în încercări la scară industrială, un clincher aluminos, prin procedeul calcar-sodă, avînd caracteristici asemănătoare celor din literatură și un randament de extracție superior lui 80%.

3. S-au determinat o serie de parametri necesari pentru o eventuală proiectare a modificărilor în vederea trecerii unui cuptor rotativ existent la producția de clincher calcar-sodă (productivitatea cuptorului, compoziția gazelor de ardere, caracteristicile clincherului și prafului, bilanț de materiale etc.).

4. În lumina datelor tehnico-economice deduse din această experimentare, se poate considera trecerea de la actualul proces tehnologic la procedeul calcar-sodă, pentru faza de clincherizare, în principiu oportună.

5. Prin această încercare s-a cîștigat o primă experiență, necesară în conducerea noului proces tehnologic.

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Proces tehnologic „Procedeul prăjirii cu calcar și sodă", Studiu ICECHIM, 1954.
2. * * *, Proiect IPROCHIM pentru mărirea capacității secției alumină, 1957.
3. Mazel V. A., Fabricarea aluminei, Ed. Metalurgizdat, 1950.
4. Beleaev N., Metalurgia metalelor ușoare, trad. I.D.T., 1949.
5. Fulda W. și Ginsberg H., Tonerde und Aluminium, 1951.
6. Hodorov S., Cuptoare folosite în industria cimentului, trad. I.D.T., 1950.
7. * * *, Manualul Inginerului chimist, vol. I—VI, Ed. Tehnică, 1955.

STUDIUL PROPRIETĂŢILOR COLOIDALE ALE UNOR DETERGENŢI FOLOSIŢI ÎN ŢARA NOASTRĂ

I. Mureşan-Kertesz, K. Molnar şi E. Toarnicky

Scopul studiului nostru a fost cunoaşterea proprietăţilor soluţiilor apoase ale unor detergenţi folosiţi sau produşi în ţară, pentru a contribui la posibilitatea alegerii detergenţilor celor mai adecvaţi diferitelor întrebuinţări şi, în primul rînd, pentru polimerizarea în emulsie.

Proprietăţile coloidale ale unui sistem ultramicroheterogen sînt determinate de însuşirile stabilizatorului. Într-o lucrare anterioară [1] am arătat că latexele de polistirol obţinute în condiţii identice, cu ajutorul diferiţilor emulgatori, dispun de însuşiri foarte variate, ceea ce s-a putut explica pe baza proprietăţilor emulgatorilor folosiţi. De aceea, pentru studiul polimerizării în emulsie a acrilaţilor — tema centrală a colectivului nostru — ne-a fost necesară cunoaşterea proprietăţilor substanţelor folosite drept emulgatori.

Un al doilea scop a fost cercetarea influenţei impurităţilor conţinute în produsul tehnic, pentru a vedea posibilitatea eventualei evitări a purificării destul de greoaie şi costisitoare. În reţetele de polimerizare în emulsie se indică de obicei, folosirea emulgatorilor complet purificaţi de săruri [2]. În acelaşi timp, rezultatele noastre dovedesc că în multe cazuri, purificarea este nu numai evitabilă, dar chiar dezavantajoasă.

În al doilea rînd, am studiat posibilitatea de a folosi emulgatori în amestec, pentru a obţine însuşiri superioare.

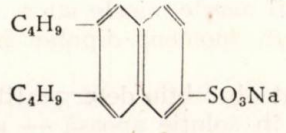
În calitate de emulgatori la obţinerea latexelor sintetice se întrebuinţează, de obicei, substanţe superficial active, cu greutate moleculară relativ mare (ce conţin în moleculă un lanţ de cel puţin 12 atomi de carbon). Asemenea substanţe poartă în comerţ denumirea de „detergenţi" sau „săpunuri sintetice" datorită capacităţii lor de curăţire în soluţie apoasă. Avînd în vedere însă că aceste substanţe, pe lîngă capacitatea de spălare şi emulgare, au o serie întreagă de alte însuşiri foarte importante din punct de vedere tehnic, în funcţie de domeniul de aplicare ele poartă, în afară de denumirile amintite, diferite denumiri tehnice, cum ar fi de pildă : „umectanţi" „spumanţi", „înmuianţi", „fixatori", „stabilizatori" etc. Noi vom folosi denumirea de „detergenţi", independent de domeniul în care se folosesc în momentul de faţă substanţele respective.

Detergenţii se deosebesc de substanţele superficial active cu moleculă mică (cu conţinut de atomi de carbon sub 10—12) în special prin faptul că soluţiile lor apoase au un caracter semicoloidal. La diluţii mari, acestea se comportă ca soluţii adevărate, cu dispersie moleculară ; începînd însă de la o anumită concentraţie critică (CCM) moleculele se asociază, formînd agregate, micele de dimensiuni coloidale. În caracterul semicoloidal, în existenţa micelelor în soluţie apoasă, rezidă cauza majorităţii proprietăţilor atît de interesante şi valoroase ale detergenţilor. Substanţele superficial active ce dau în apă soluţii adevărate, nu pot stabiliza sisteme coloidale cît de cît concentrate, nu favorizează polimerizarea în emulsie, nu au efect de curăţire etc.

Deşi în literatura de specialitate există un număr mare de cercetări consacrate studiului soluţiilor diferiţilor detergenţi, acestea nu urmăresc de obicei comportarea aceloraşi substanţe din diferite puncte de vedere, avînd un caracter de aprofundare a unora sau altora dintre aspectele problemei. Am considerat util studiul comparativ al diferitelor proprietăţi în cazul unor detergenţi folosiţi în ţara noastră, cu atît mai mult cu cît, după cîte ştim, proprietăţile coloidale ale acestora nu au fost studiate şi folosirea lor se face mai mult pe cale empirică.

Detergenţii studiaţi

1. Necal — cunoscut şi sub denumirea indigenă a produsului tehnic — „Penetrol BX", a cărui compoziţie chimică este dibutil-naftalinsulfonat de sodiu



Greutatea moleculară ~ 342. Nu este un produs unitar, conţine şi derivat monosubstituit. Produsul tehnic (Necal t) conţine şi săruri, în special sulfaţi (35%).

2. Necal purificat ($Necal_p$) prin recondensarea din extractul obţinut cu alcool absolut.

3. Alcooli superiori sulfataţi (ASS) cu compoziţia chimică $ROSO_3Na$, în care *R* conţine în medie 16 atomi C. Produsul a fost obţinut de la fabrica chimică „Timişoara". Greutatea moleculară ~ 344. Produsul tehnic (ASS_t) conţine o cantitate apreciabilă de săruri (22,4%), precum şi alcooli nesulfataţi.

4. ASS purificat (ASS_p) prin extracţie şi recondensare din alcool absolut.

5. Mersolaţi cu compoziţia chimică $R\text{-}SO_3Na$ în care *R* conţine 16—18 atomi de C. Grupa OSO_2Na nu este aşezată la capătul lanţului de carbon, ceea ce scade din caracterul asimetric al moleculei. Am folosit un produs pur primit din R.P.U. Greutatea moleculară ~ 342.

După cum se vede, detergenţii studiaţi au greutăţi moleculare practic egale.

1. *Activitatea superficială.* Unii cercetători [3,4] au găsit că pe curba tensiunii superficiale, în funcţie de concentraţia unor detergenţi, se prezintă un minim, care, după părerea lor, corespunde CCM şi deci poate servi la determinarea acesteia. O asemenea comportare ar contrazice ecuaţia lui Gibbs, dedusă pe cale termodinamică, deoarece unei pante ascendente a curbei îi corespunde o adsorbţie negativă. Avînd în vedere însă valorile scăzute ale tensiunii superficiale în acest domeniu, nu se poate presupune o adsorbţie negativă.

P. A. Rebinder [5] explică minimul cu formarea de micele simetrice superficial inactive sau puţin active.

Mc Bain [6] a dovedit că, concentraţia la care apare minimul pe curbă este mult inferioară CCM în cazul studiat de el, refuzînd în consecinţă interpretarea minimului prin formare de micele. În acelaşi timp, s-a dovedit [7,8] că prin purificarea conştiincioasă a detergenţilor ce prezentau minim, acesta dispare, iar prin adăugarea de mici cantităţi de substanţe mai puţin solubile, dar tot superficial active (de exemplu 0,05% dodecanol), minimul apare din nou pe curbă. Acest fapt arată că minimul de pe curbele tensiunii superficiale se datoreşte prezenţei unor mici cantităţi de impurităţi. De altfel, în multe cazuri, [1,6,9] pe curba tensiunii superficiale nu s-a observat apariţia minimului. Acelaşi lucru a fost constatat şi în cazul detergenţilor studiaţi în lucrarea de faţă. Putem deci trage concluzia că în aceste cazuri, micelele care se formează sînt superficial active. Probabil aceste micele au o structură asimetrică şi un moment dipolar îndepărtat de zero.

Am studiat absorbţia detergenţilor la graniţa de separare în soluţie apoasă — aer prin măsurarea tensiunii interfazice σ cu metoda presiunii maxime a bulelor capilare la 25°C. Avînd în vedere că la toate măsurătorile am constatat că după aşezarea soluţiei în aparat σ creşte în timp, iar apoi, trecînd printr-un maxim, ajunge la valoarea de echilibru — superioară celei iniţiale, după 40—50 minute — am calculat mărimile σ cu ajutorul valorilor citite după 120 min, obţinînd astfel mărimi bine reproductibile. Datele experimentale sînt redate în tabela 1 şi fig. 1.

Se vede că dintre detergenţii studiaţi, cel mai superficial activ este mersolatul, care la o concentraţie de 0,1% scade σ apei de la 72 la 43,2 dine/cm.

Din punct de vedere al activităţii superficiale, detergenţii studiaţi sînt următorii :

Mersolat > Necal > ASS

Este interesant de amintit că, deşi activitatea superficială a Necalului este mult superioară celei ASS, totuşi, după cum vom vedea, emulsiile stabilizate cu ASS sînt mult mai stabile ceea ce confirmă ipoteza semnalată de noi [1], atribuind efectul de stabilizare a detergenţilor, nu atît activităţii superficiale, cît proprietăţilor lor structural-mecanice.

Tabela 1

Detergent	Concentraţia, g/100 ml	σ, din/cm	Detergent	Concentraţia, g/100 ml	σ, din/cm
ASS_p	0,01	72,4	ASS_t	0,01	71,6
	0,05	66,8		0,05	63,8
	0,10	63,5		0,10	57,2
	0,25	58,1		0,25	52,6
$Necal_p$	0,01	69,5	$Necal_t$	0,01	71,8
	0,05	59,5		0,05	59,5
	0,10	51,1		0,10	52,7
	0,25	40,8		0,25	41,6
Mersolat	0,01	63,85	$ASS_t : Necal_t$ 1 : 1	0,01	70,9
	0,05	51,8		0,05	64,4
	0,10	43,2		0,01	53,6
	0,25	37,05		0,25	41,4

După cum reiese din datele experimentale, impurităţile prezente în produsul tehnic ridică activitatea superficială a detergenţilor. Deşi în aparenţă, această influenţă pozitivă are loc numai în cazul ASS, ea există de fapt şi în cazul Necalului, deoarece concentraţiile detergenţilor tehnici sînt globale şi astfel soluţia preparată din Necal tehnic este cu 35% mai săracă în detergent decît cea obţinută din Necal purificat. Dacă se ia în considerare această diferenţă de concentraţie a substanţei active, se poate vedea din fig. 1 că soluţiile detergenţilor tehnici au σ mai scăzut decît soluţiile preparatelor purificate cu aceeaşi concentraţie. În cazul ASS, cantitatea de impurităţi este ceva mai mică, astfel că nici diluarea detergenţilor cu impurităţi nu poate contrabalansa in-

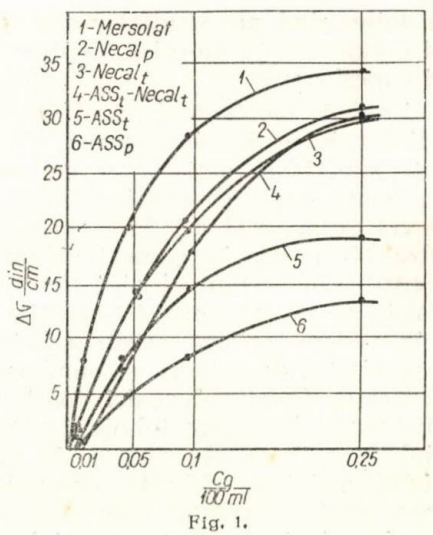


Fig. 1.

fluenţa pozitivă a sărurilor asupra activităţii superficiale.

Curba *4* reprezintă variaţia $\triangle\sigma$ a unui amestec de ASS-Necal 1 : 1. După cum se vede, activitatea superficială a acestui amestec este situată între cea a componenţilor, fiind foarte apropiată de Necal.

Studiind relaţia dintre raportul componenţilor din amestec şi tensiunea superficială la soluţii de concentraţie 0,25%, am constatat că σ rămîne practic egală cu cea a Necalului, pînă ce cantitatea relativă a ASS se apropie de circa 70%.

2. *Studiul* CCM. Studiul conductibilităţii echivalente a soluţiilor detergenţilor ionogeni a arătat că la diluţii mari, ele se comportă ca electroliţii ce dau soluţii adevărate. La diluţii mari, curba $\lambda = f(\sqrt{c})$ se suprapune dreptei lui Onsager, la o anumită concentraţie însă, scade brusc, formînd un cot [10, 11]. Deoarece această scădere nu s-a putut explica prin fenomenul de hidroliză (ea fiind neglijabilă în cazurile studiate) s-a dat interpretarea că ea corespunde concentraţiei critice (CCM′).

Scott şi Tartar [3] studiind conductibilitatea sărurilor de alchiltrimetilamoniu de la C_4 la C_{16} au observat că la termenii inferiori — pînă la C_8 — pe curba de conductibilitate nu se observă coturi, aceştia deci nu dau soluţii semicoloidale, nu formează micele, cel puţin în intervalul de temperatură studiat. La homologii superiori, valoarea CCM′ descreşte treptat, în acelaşi timp însă apare un minim pe curbă, care, de asemenea, trebuie să fie în legătură cu o schimbare în structura micelară. Cauza apariţiei minimului pe curba de conductibilitate nu este pe deplin lămurită. Unii cercetători determină concentraţia critică la are apare cotul (CCM′), alţii drept cea la care se observă minimul (CCM″). Prima valoare se poate determina însă doar la detergenţi cu lanţ de carbon nu prea lung. La homologii superiori, cotul se prezintă la concentraţii atît de mici, încît determinarea lor experimentală se poate face doar cu aproximaţie.

Se pare — şi acest lucru este susţinut şi de datele roentgenografice — că la CCM′ începe formarea micelelor simetrice, iar la CCM″ are loc o schimbare în structura lor şi apar micele superior organizate, asimetrice, cu mobilitate relativ ridicată, care prezintă difracţia razelor X.

Valorile CCM′ sau CCM″ determinate pe cale conductometrică nu au — conform cunoştinţelor actuale — un sens fizic bine definit. Totuşi, fără să fie privite ca o graniţă absolută între soluţia adevărată şi sol, ele urmează a fi folosite cu succes pentru studiul comparativ al tendinţei de coloidizare la diferiţi detergenţi ionogeni.

Deoarece în cazul tuturor detergenţilor studiaţi de noi (25°C) a apărut minimul, iar cotul nu s-a putut pune în evidenţă, pentru caracterizarea tendinţei de coloidizare, am determinat CCM″. Pentru aceasta ne-am folosit de curbele de conductibilitate specifică (fig. 2 şi 3) unde

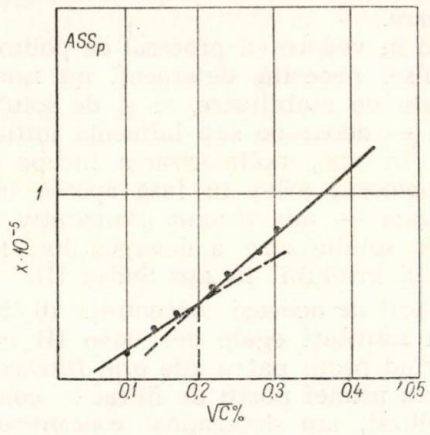


Fig. 2.

la concentraţia corespunzătoare minimului conductibilităţii echivalente, se observă un cot format de două trepte. Poziţia acestuia s-a putut determina prin extrapolare mult mai precis ca aceea a minimului. În tabela 2 sînt redate valorile CCM″ pentru detergenţii studiaţi.

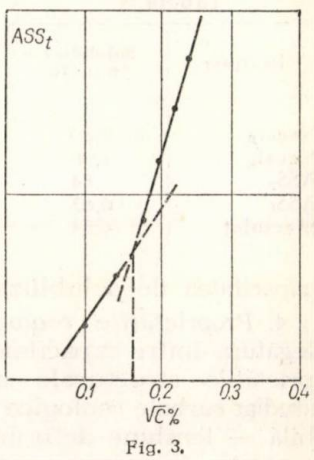


Fig. 3.

După cum se vede, din punct de vedere al tendinţei spre coloidizare, detergenţii se pot situa în aceeaşi ordine ca şi pe baza activităţii superficiale, iar prezenţa impurităţilor măreşte tendinţa spre coloidizare a detergenţilor.

3. *Capacitate de solubilizare.* O proprietate foarte interesantă, proprie detergenţilor constă în aceea că soluţiile lor apoase „dizolvă" diferite substanţe oleofile, insolubile în apă, dînd soluţii stabile din punct de vedere termodinamic. Acest fenomen poartă numele de „solubilizare", „solvire coloidală" sau „solvire conjugată".

Tabela 2

Detergent	~ CCM′ · 10³	
	c%	cM/l
Mersolat	2,9	0,12
$Necal_p$	10,0	0,29
ASS_p	40,0	1,16
ASS_t	26,5	0,74

Solubilizarea în nici un caz nu poate fi asemuită cu fenomenul de solvire în amestec de solvenţi. În timp ce, cei mai buni solvenţi îşi pierd această calitate în prezenţa unei cantităţi mari de nesolvent, o cantitate foarte mică de detergent, în prezenţa unei cantităţi mult superioare de apă, poate solubiliza doze aprecia-

bile de substanţe oleofile. Astăzi este îndeobşte recunoscut că moleculele substanţei solubilizate intră în compoziţia părţii interne, hidrofobe a micelelor detergentului şi că deci capacitatea de solubilizare este o urmare a capacităţii de coloidizare.

Avînd în vedere că procesul de polimerizare în emulsie necesită detergenţi nu numai cu capacitate de stabilizare, ci şi de solubilizare ridicată — deoarece sub influenţa iniţiatorilor solubili în apă, polimerizarea începe tocmai cu monomerul aflat în faza apoasă în stare solubilizată — am studiat comparativ capacitatea de solubilizare a detergenţilor, faţă de colorantul insolubil în apă Sudan III.

În soluţii de aceeaşi concentraţie (0,25%) am adăugat cantităţi egale de Sudan III în exces şi separînd peste patru zile prin filtrare — cu aruncarea primei porţii de filtrat — colorantul nesolubilizat, am determinat concentraţia colorantului în soluţia de detergent, prin fotometrare. În tabela 3 sînt redate valorile solubilizărilor „specifice" în g/g.

De aici rezultă că din punct de vedere al solubilizării, detergenţii se pot aşeza în aceeaşi ordine ce caracterizează activitatea superficială şi tendinţa de coloidizare. Prezenţa impurităţilor însă, de această dată, ca urmare a diluării detergentului, scade simţitor capacitatea de solubilizare.

Tabela 3

Detergent	Solubilizare g/g · 10^3
$Necal_p$	2,89
$Necal_t$	1,96
ASS_p	1,84
ASS_t	0,83
Mersolat	4,54

4. *Proprietăţile reologice.* Pentru a vedea legătura dintre capacitatea de stabilizare şi proprietăţile structurale ale detergenţilor, am studiat curbele reologice de deformaţie ireversibilă — tensiune deformatoare la diferite concentraţii. Asemenea curbe la lichidele Newtoniene, după cum se ştie, sînt drepte ce trec prin origine respectiv în aceste cazuri, deformaţia este proporţională cu tensiunea. La sistemele structurale, ecuaţiile lui Newton şi Poiseuille îşi pierd valabilitatea, coeficientul de viscozitate depinde de gradientul de viteză, iar pe curbele reologice apare o tensiune limită de deplasare (p_0). Valoarea acesteia, obţinută prin extrapolarea părţii liniare a curbei la abscisă, este o măsură a intensităţii structurii. Cu cît p_0 este mai mare, cu atît proprietăţile mecanice ale sistemului sînt mai apropiate de cele ale corpurilor solide, cu atît domeniul deformaţiilor reversibile, elastice, este mai larg. Această apropiere de corpurile solide se explică prin formarea unei structuri supramicelare spaţiale, a unei carcase solide de către micelele asimetrice ale detergentului, ce imobilizează în parte sau în întregime, lichidul de dispersie. Proprietăţile mecanice deosebite ale acestor structuri prezintă o mare importanţă din punct de vedere al capacităţii de stabilizare a detergenţilor, deoarece cei mai efectivi stabilizatori par să fi aceia [1] care la suprafaţa particulelor de stabilizat, formează pelicule geliforme, structurate, caracterizate prin elasticitate şi durabilitate mecanică.

Curbele reologice au fost trasate pe baza măsurării vitezei de scurgere prin capilare, în funcţie de diferenţa de presiune aplicată între capete, folosind în acest scop viscozimetrul de tip Ubbelohde.

Pentru a elimina efectul îmbătrînirii neuniforme, soluţiile au fost pregătite simultan, cu patru luni înainte de măsurători. Experienţele au fost efectuate în termostat la 25°C. Soluţiile au fost ţinute înainte de măsurători, timp de 20 minute, în repaos deasupra capilarei, pentru a se restabili structura eventual distrusă (tixotropie).

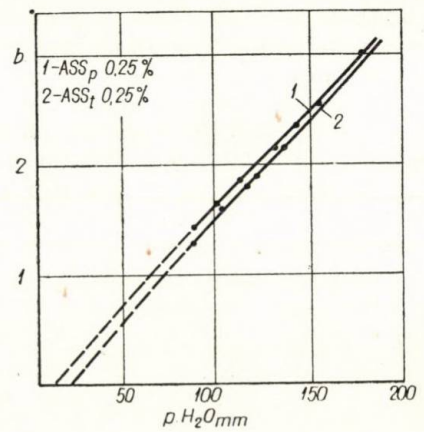


Fig. 4.

Fig. 4 şi 5 reprezintă cîteva din curbele reologice trasate, iar în tabela 4 sînt redate valorile p în soluţiile diferiţilor detergenţi la diverse concentraţii.

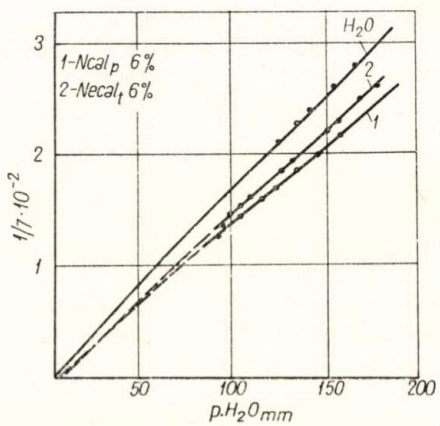


Fig. 5.

Se vede că, la concentraţia maximă pentru ASS — de 0,25% — doar ASS dispune de o structură remarcabilă. Pe baza proprietăţilor

structurale (p_0), detergenţii studiaţi se situează într-o ordine deosebită de cea observată la celelalte proprietăţi :

ASS > Mersolat > Necal

Cu mărirea concentraţiei apar elementele structurii la toţi detergenţii, dar soluţia cu numai 0,25% ASS are o structură mai dezvoltată decît soluţiile de 6% Necal sau Mersolat.

Tabela 4

Detergent	Concentraţia, %	p_0, mm H_2O
$Necal_p$	6	5,5
	2	4
	0,5	—
$Necal_t$	6	7
ASS_p	0,25	9
ASS_t	0,25	18
Mersolat	2	4
	0,25	2
	0,10	—

Comparînd curbele reologice ale detergenţilor puri, cu cele ale detergenţilor tehnici, se observă că electroliţii conţinuţi în produsul tehnic favorizează formarea de structură. În cazul ASS, această influenţă este mai accentuată şi se explică prin conţinutul mai mic de săruri şi deci o scădere mai mică a concentraţiei în substanţă activă, decît în cazul Necalului.

Proprietăţile structurale mult superioare ale ASS pot fi explicate prin următoarele : deşi numărul atomilor de carbon conţinuţi în molecula de ASS este mai mic decît în celelalte două cazuri, în urma structurii liniare, acesta are o asimetrie mai accentuată. În acelaşi timp, în cazul Necalului, inelele aromatice, iar în cazul Mersolatului structura ramificată, constituie probabil un impediment steric la structurare.

5. *Capacitate de stabilizare.* Detergenţii folosiţi la polimerizarea în emulsie trebuie să stabilizeze foarte bine pe de o parte emulsia iniţială, pe de altă parte latexul format. De aceea, pentru a putea aprecia eficacitatea detergenţilor studiaţi, am cercetat comparativ capacitatea lor de stabilizare.

Experienţele le-am efectuat în felul următor : În cilindri gradaţi de 25 ml am aşezat 10 ml benzen colorat cu Sudan III şi 15 ml soluţie de detergent de 0,125%. După aceea, am emulsionat amestecul prin mişcări uniforme în aceleeaşi condiţii. Din clipa încetării agitării, am urmărit cu cronometrul viteza de smîntînire a emulsiei, măsurînd creşterea în timp a înălţimii coloanei soluţiei de detergent. Măsurătorile au fost repetate de 2—3 ori şi în toate cazurile, valorile determinate au fost pe deplin reproductibile. Curbele de dezemulsionare sînt redate în fig. 6, 7 şi 8.

După cum se vede, viteza de dezemulsionare este cea mai mare în cazul Necalului şi cea mai mică la ASS.

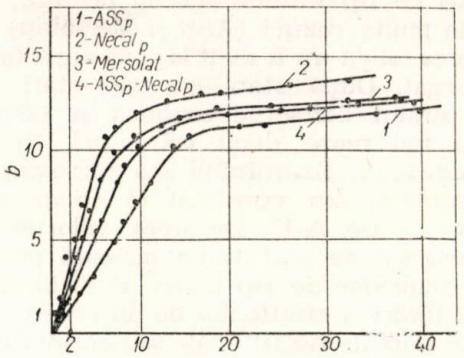


Fig. 6.

Avînd în vedere că tangenta unghiului format de partea liniară a curbei cu axa timpului, dă viteza de dezemulsionare în prima perioadă,

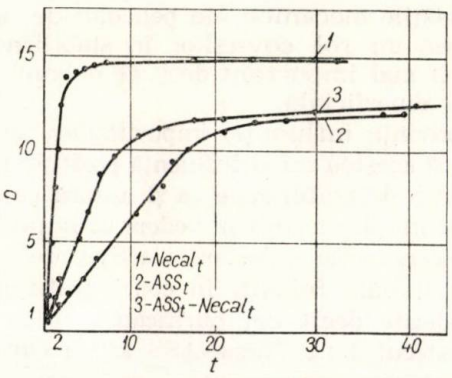


Fig. 7.

am folosit valorile acestora ca măsuri a nestabilităţii. Valorile tangentelor sînt redate în tabela 5.

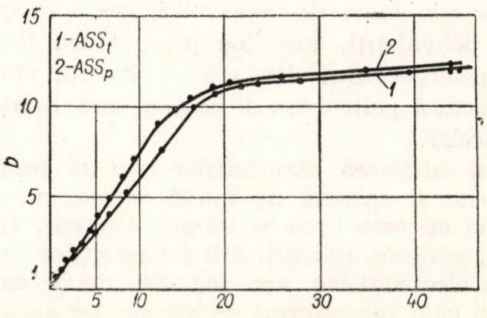


Fig. 8.

Tabela 5

Detergent	tg α	b
ASS_p	0,72	12,1
ASS_t	0,58	11,9
$Necal_p$	2,20	13,6
$Necal_t$	6,64	14,95
ASS_p — $Necal_p$ 1 : 1	1,06	12,0
ASS_t — $Necal_t$ 1 : 1	1,25	12,2
Mersolat	1,65	12,6

Valorile *b* din tabelă dau înălțimea coloanei de soluție după 30 min, ce poate fi considerată ca o măsură a capacității de stabilizare față de emulsia de tip invers (apă în benzen), deoarece în multe cazuri (ASS și Mersolați) dezemulgarea totală nu a avut loc nici după un timp îndelungat. După stabilirea unei stări staționare, stratul benzenic continuă să ocupe un volum mai mare decît cel inițial, în dauna stratului apos. Examinînd sub microscop stratul superior, am constatat că acesta este o emulsie de tip A/U. De aceea, valorile limită ale curbelor de smîntînire măsoară nestabilitatea emulsiilor de tip invers. Probabil funcția de stabilizare a emulsiilor de tip invers o îndeplinesc fracțiile nesulfonate sau nesulfatate ale detergenților.

Pe baza tabelei, se poate vedea că din punct de vedere al acțiunii stabilizatoare, detergenții se pot situa în ordinea ce caracterizează proprietățile structurale. Acest fapt dovedește că proprietățile mecanice ale peliculei de absorbție joacă un rol covîrșitor în stabilizare, un rol mult mai important decît de exemplu activitatea superficială.

În privința influenței impurităților, se poate vedea că acestea au o influență pozitivă asupra capacității de stabilizare ca și asupra celorlalte proprietății dar avînd în vedere că impuritățile scad concentrația substanței active, detergenții tehnici trebuie folosiți în concentrații globale mai ridicate decît cei purificați.

Amestecul 1 : 1 Necal-ASS are o capacitate stabilizatoare intermediară, mai aproape de ASS (fig. 6). Acest amestec, după cum se vede, posedă în mare parte avantajele Necalului la adsorbție și ale ASS la stabilizare.

6. *Influența electroliților.* În prezența cantităților mai mari de electroliți, sau a electroliților polivalenți, are loc precipitarea (salifierea) detergentului din soluție. Precipitatul are o structură geliformă și conține încă lichid intermicelar.

Deși salifierea săpunurilor este un fenomen cunoscut și aplicat de multă vreme, mecanismul ei nu este încă pe deplin lămurit. În general, scăderea solubilității detergenților în prezența electroliților are loc din două cauze : atunci cînd fenomenul se apropie de salifierea substanțelor cu molecule neutre de electroliți, cît și în cazul coagulării cu electroliți a solurilor. Primul motiv constă în faptul că în cîmpul de forțe al ionilor electroliților tari, scade activitatea moleculelor solventului, iar în al doilea caz, în scăderea grupărilor ionogene hidratate la suprafața micelelor detergentului, ca urmare a scăderii disociației. Trebuie amintit că salifierea detergenților are loc numai la concentrații unde majoritatea detergentului se găsește în împachetare micelară. De aceea, este fundamentată explicarea influenței electroliților cu scăderea potențialului electrocinetic de la suprafața micelelor.

Studiul rezistenței detergenților față de electroliți a fost abordat cu scopul de a putea prevede și înțelege stabilitatea latexelor obținute cu ajutorul detergenților examinați.

Din cauza variației infime a densității optice în timpul salifierii, nu s-a reușit a se studia fenomenul — după cum ar fi fost de dorit — pe cale fotometrică, ci ne-am rezumat la determinarea unui „prag de salifiere" (p. s.) a detergenților sub influența KCl, $MgCl_2$ și $AlCl_3$, adică a cantității minime de electrolit exprimat în milimoli, care precipită în decurs de o oră detergentul din 100 cm^3 de soluție de anumită concentrație. Valorile p. s. sînt redate în tabela 6.

Tabela 6

Detergent	Concentrația, %	p. s. m M/100 ml		
		KCl *n*	$MgCl_2$ 0,5 *n*	$AlCl_3$ 0,1 *n*
ASS_p	0,125	30	0,62	0,016
ASS_t	0,125	18	0,31	0,016
$Necal_p$	2,0	∞	0,87	0,046
$Necal_t$	2,0	∞	0,62	0,099
$Necal_p$	6,0	65	—	—
$Necal_t$	6,0	27,5	—	—
Mersolat	2,0	∞	∞	∞

După cum era de așteptat, sensibilitatea la electroliți depinde în mare măsură de solubilitatea în apă a detergentului. Astfel, Mersolatul care posedă o solubilitate ridicată în apă nu este precipitat din soluție pînă la o concentrație de 6%, nici de cantități mari de electrolit. Necalul poate fi salifiat numai din soluții relativ concentrate, iar ASS posedînd o solubilitate redusă (0,25%) precipită din soluții diluate sub influența unor cantități relativ mici de electrolit. Ordinea situării ce caracterizează rezistența la electroliți a detergenților corespunde celei stabilite la majoritatea din proprietățile studiate :

Mersolat > Necal > ASS

Sensibilitatea variată a acestor detergenți față de electroliți are o importanță mare pentru aplicabilitatea lor la polimerizarea în emulsie, deoarece folosind Mersolatul drept emulgator se pot obține latexe rezistente la electroliți, ceea ce se cere la folosirea directă a latexelor, de exemplu pentru impregnări. În același timp, dacă se cere separarea polimerului din latex, folosirea emulgatorilor sensibili la electroliți permite ca separarea să se facă prin coagulare sub influența unor cantități mici de electrolit.

Raportul dintre pragul de salifiere al aceluiași detergent față de electroliți de valență diferită (în cazul ASS 1820 : 38 : *1*) arată valabilitatea regulii Schulze-Hardy și în cazul soluțiilor semicoloidale.

În ceeace privește influența impurităților asupra sensibilității la electroliți, aceasta se manifestă prin două efecte contrare : *a)* conținutul de electroliți micșorează pragul de salifiere, *b)* micșorează conținutul de detergent în dauna impurităților și scade sensibilitatea la electroliți. Primul efect domină în cazul salifierii cu electroliți mono- sau bivalenți, al doilea în cazul ionilor trivalenți.

Îmbătrînirea soluțiilor ASS. În timpul experiențelor am observat un fenomen foarte interesat nesemnalat în literatura detergenților. Soluția de ASS, ori de cîte ori a fost preparată, a trecut printr-o schimbare vizibilă în decurs de cîteva zile. Soluția aproape transparentă a devenit din ce în ce mai tulbure și mătăsoasă. Am studiat variația în timp a densității optice, viscozității, conductibilității și tensiunii superficiale a soluțiilor. Am constatat că conductibilitatea și tensiunea superficială nu se schimbau în timp, pe cînd absorbția luminii și viscozitatea se modificau apreciabil.

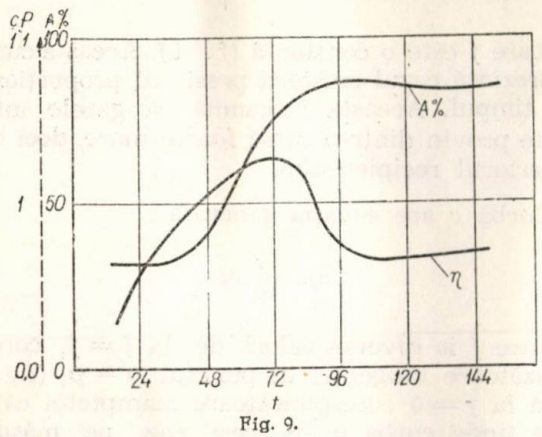


Fig. 9.

După cum se vede din fig. 9, în a doua și a treia zi pe amîndouă curbele apare o schimbare bruscă. Este interesant de amintit că deși viscozitatea efectivă s-a schimbat atît de simțitor, tensiunea limită de deplasare a rămas tot timpul invariabilă.

Fenomenul necesită cercetări mai aprofundate. Aceste date orientative ne fac să credem că această interesantă variație a proprietăților în timp este în legătură cu cinetica solubilizării fracției nesulfatate a detergentului în micelele formate din moleculele fracției sulfatate.

Concluzii

1. Din punct de vedere al activității superficiale, a tendinței de coloidizare, a capacității de solubilizare și a rezistenței față de electroliți, detergenții studiați pot fi așezați în următoarea ordine :

Mersolat > Necal > ASS

2. Din punct de vedere al proprietăților structurale și efectului de stabilizare, ordinea se schimbă. ASS de la ultimul loc trece în frunte :

ASS > Mersolat > Necal

3. Operațiile de purificare a detergenților sînt nu numai evitabile, dar chiar dezavantajoase în multe cazuri. Trebuie ținut seama ca impuritățile din produsul tehnic să nu se introducă în dauna detergentului, ci ca un surplus al acestuia. În acest caz, proprietățile coloidale ale detergentului vor fi superioare.

4. Nu există paralelism între activitatea superficială și capacitatea de stabilizare. Se constată în același timp un paralelism între capacitatea de stabilizare și proprietățile structurale ale detergenților.

5. Nu se constată paralelism între capacitatea de stabilizare și cea de solubilizare. Avînd în vedere că detergentul folosit la polimerizarea în emulsie trebuie să dispună de ambele calități, alegerea lui trebuie făcută pe baza unei analize complexe. Detergentul ASS, de pildă, are capacitatea de stabilizare cea mai ridicată și cea de solubilizare cea mai scăzută dintre toți detergenții studiați. Folosindu-l drept emulgator, va da o emulsie stabilă, dar polimerizarea va decurge foarte încet.

6. Se poate trage concluzia că pentru polimerizarea în emulsie, detergentul cel mai adecvat este Mersolatul. În acest caz, latexul obținut va fi rezistent față de electroliți. Pentru a obține latexe sensibile la electroliți se poate folosi, drept emulgator, amestecul 1 : 1 ASS-Necal. Acest amestec dispune de proprietăți remarcabile pentru a putea îndeplini rolul de emulgator.

BIBLIOGRAFIE

1. Alexandrova, Kertesz-Mureșan, Trudi M.H.T.I., Moscova, 1957, p. 371.
   Kertesz I., Disertația de candidat, Moscova, 1954.
2. Riddle E. H., Monomeric Acrylic Esters, Reinhold P. C. New-York, 1954.
3. Scott, Tartar, J. Am. Chem. Soc., *65*, 4, 1943, p. 692.
4. Novodranov I. K., Koll. Jurn., 6, 1946, p. 415.
5. Rehbinder P. A., Petrova, Izvestia O.M.E.N, seria. him., 5, 1937, p. 1085.
6. Mc. Bain J. W., Coll. Sci., 1950, p. 264.
7. Miles, Shedlovsky, J. Phys. Chem., *48*, 1944, p. 57.
   Miles, J. Phys. Chem., *49*, 1945, p. 71.
8. Brady, Braun, Monomolecular layers, Ed. H. Sobodka, Washington, 1954.
9. Burcik E. I., J. Coll. Sci., 5, 1950, p. 420.
10. Mc. Bain J. W., J. Am. Chem. Soc., *61*, 1939, p. 3210.
11. Ralston, Eggenberger, Dubrow, J. Am. Chem. Soc., *70*, 1948, p. 977.

CALCULUL INSTALAȚIILOR DE VID „NEETANȘE"

Ing. Alex. Roth

Scopul unei instalații de vid este realizarea unei presiuni scăzute într-un recipient. Pentru aceasta se urmărește atingerea presiunii scăzute într-un anumit timp sau menținerea ei într-un anumit interval în funcție de felul recipientului.

Dacă recipientul este „etanș", adică după realizarea în interiorul lui a unui anumit vid și separarea lui de pompă își menține presiunea scăzută (fiole, lămpi), calculul instalației de vid urmărește în mod exclusiv realizarea vidului dorit. Dacă însă recipientul este „neetanș" (vas de reacție, distilare, redresor de putere etc.) calculul instalației de vid trebuie să se extindă și asupra posibilității menținerii vidului dorit.

Metoda analitică și grafică de calcul a instalațiilor de vid cu recipienți „etanși" a fost expusă într-o lucrare anterioară [1]. Prezenta lucrare are ca scop indicarea particularităților calculului instalațiilor de vid cu recipienți „neetanși" și prezentarea metodei grafice de calcul elaborată pentru aceste cazuri.

I. Stabilirea coeficientului de etanșare

Gradul de etanșare al unui recipient trebuie privit ca evoluția presiunii în recipient, după evacuarea lui și separarea de pompă. Această evoluție se prezintă sub forma variației presiunii din recipient și este înfățișată de curba presiunii funcție de timp, originea timpului ($t = 0$) fiind momentul separării recipientului de pompă (exemplu închiderea robinetului separator).

Curba evoluției presiunii în recipientul de volum V, după separarea lui de pompă, poate avea unul din aspectele *(a, b, c)* indicate în fig. 1. Toate curbele presiune-timp pornesc de

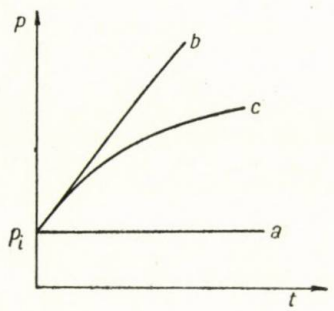


Fig 1. Evoluția presiunii într-un recipient evacuat.

la punctul $t = 0$, $p = p_i$, p_i fiind presiunea din recipient în momentul separării lui de pompă.

Sub formă generală ecuația acestor curbe se scrie :

$$dp = \frac{f}{V}\,dt \cdot \qquad (1)$$

În cazul curbei *a* ecuația (1) devine :

$$p = p_i$$

caz care presupune $\frac{dp}{dt} = 0$, deci $f = 0$. Curba *a* reprezintă cazul menținerii constante a presiunii p_i realizată în momentul separării recipientului, deci reprezintă *curba caracteristică a recipientului „etanș"*.

Curba *b* are ecuația :

$$p - p_i = \frac{f}{V}\,t \qquad (2)$$

în care f este o constantă ($f > 0$). Această curbă reprezintă cazul creșterii presiunii proporțional cu timpul. Aceasta înseamnă că gazele infiltrate provin dintr-o sursă foarte mare, deci din exteriorul recipientului.

Curba *c* are ecuația generală :

$$dp = \frac{f}{V}\,dt \qquad (3)$$

în care f ia diverse valori de la $f = f_i$ corespunzătoare tangentei în punctul $p = p_i$ (fig. 1) până la $f = 0$ corespunzătoare asimptotei către care tinde curba *c*. În acest caz, pe măsura avansării timpului creșterea de presiune devine din ce în ce mai mică. Înseamnă că gazele provin de la un izvor finit din interiorul recipientului (degazare).

Valoarea constantei f caracterizează alura curbei p—t. Din această cauză f *poate primi denumirea de coeficient de etanșare.*

În consecință, *un recipient „etanș" este caracterizat teoretic printr-un coeficient de etanșare nul* ($f = 0$). *Implicit orice recipient cu* $f > 0$ este teoretic *„neetanș"*.

Din relația generală (1) rezultă că f are dimensiunile : presiune × volum/timp, deci apare ca un produs între presiune și viteza de infiltrare sau degajare de gaz (exprimîndu-se în torr.l/min, torr.m³/h, etc.).

Dacă infiltrarea sau degajarea provine din diferite surse sau pe diferite căi, se poate concepe că fiecare dintre acestea se exprimă printr-un coeficient parțial f_1, f_2... f_n coeficientul total de etanșare f fiind dat de relația :

$$f = \sum_{1}^{n} f_i \qquad (4)$$

În cazul cel mai curent în care este vorba de infiltrări din exterior prin garnituri, presetupe etc. calitatea acestora se caracterizează *prin coeficientul de permeabilitate a.* Acesta exprimă cantitatea de gaz (în general în grame) care pătrunde în unitatea de timp prin unitatea de lungime sau arie a etanșării.

Dat fiind proporționalitatea dintre greutatea specifică a gazului și presiune

$$\gamma_p = K \cdot p \qquad (5$$

în care γ_p (g/m^3), p (torr) și $K = \frac{\gamma_{760}}{760}$

Pentru aer $K = 1{,}7$ g/m^3. torr.

Trecerea de la coeficientul de permeabilitate a (g/m.oră) a etanșării la coeficientul de etanșare f (torr. m^3/h) se face prin relația :

$$f_i = \frac{a_i \cdot l_i}{K} \qquad (6)$$

în care l_i este lungimea etanșării respective (în m, exemplu circumferința garniturii, a presetupei etc.). Calculul se poate efectua rapid cu ajutorul nomogramei din fig. 2 pe care s-au trasat și domeniile coeficienților de premeabilitate a celor mai uzuale categorii de etanșări.

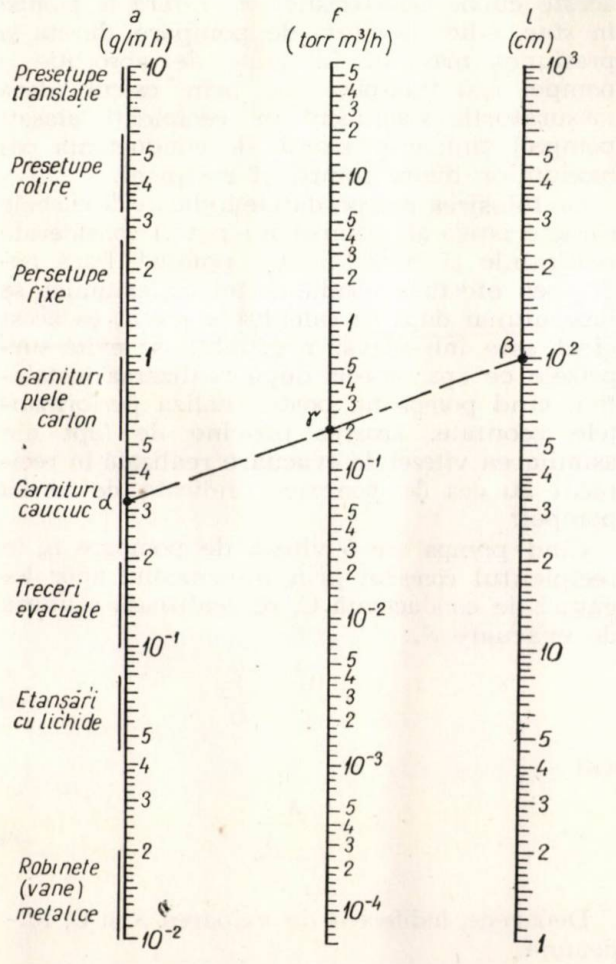


Fig. 2. Calculul coeficientului de etanșare.

Exemplu : un vas etanșat cu o garnitură de cauciuc (punctul α) de pe gura unui recipient de diametru 32 cm, deci $l = 1$ m (punctul β) are un coeficient de etanșare rezultat pe scara f (punctul γ).

În cazul unei etanșări a cărei coeficient de permeabilitate nu poate fi încadrat în categoriile figurate pe fig. 2, valoarea coeficientului de etanșare f poate fi determinată experimental. Pentru aceasta se realizează un recipient pilot de volum redus (exemplu 1 litru), care se etanșează cu sistemul de etanșare al cărui coeficient f se caută. Recipientul se echipează cu un vacuummetru adecvat pentru domeniul de vid dorit [2], se evacuează cu o pompă potrivită [3] pînă la o presiune p_i și se separă de pompă. Notîndu-se apoi valorile p la diferite intervale de timp t, se trasează curba p-t (de felul celor din fig. 1). Coeficientul de etanșare f_i al etanșării pilot este dat de produsul dintre panta curbei și volumul recipientului pilot :

$$f_i = \frac{dp}{dt} V \qquad (7)$$

iar coeficientul de permeabilitate al sistemului de etanșare încercat se poate determina pe fig. 2, pornind de la f spre a.

II. Caracteristica pompei și cea a pompării

Pentru a caracteriza o pompă de vid se indică uneori viteza ei de pompare la anumită presiune, presiunea limită (minimă) pe care o poate realiza sau timpul în care pompa respectivă poate scădea cu anumită valoare presiunea dintr-un recipient de volum dat. Nici una dintre aceste valori și nici ansamblul lor nu poate însă caracteriza pompa fără echivoc și nici furniza datele complete necesare pentru stabilirea regimului de funcționare a pompei în anumită condiție de pompare.

Pentru o cunoaștere completă a unei pompe trebuie să se prezinte curba ei caracteristică, înfățișată într-unul din sistemele uzitate pentru acest scop.

În vederea urmăririi corelației dintre diversele sisteme de reprezentare ale caracteristicilor pompelor de vid și a modului cum derivă acestea una din alta am înfățișat în fig. 3 *(a-d)* curba caracteristică a unei pompe de vid, în diversele ei aspecte.

Sistemul de reprezentare cel mai des întrebuințat de fabricile constructoare de pompe de vid este cel indicat în fig. 3 *a.* O astfel de curbă caracteristică indică viteaza de pompare S a pompei (pe ordonată, în scară liniară) în funcție de presiunea p realizată la gura de absorbție a pompei (pe abscisă, în scară logaritmică). Punctul p_o la care curba intersectează abscisa ($S = 0$) indică presiunea limită realizabilă teoretic cu pompa respectivă (acest punct nu se marchează prin măsurare ci prin extrapolare).

Un al doilea sistem de reprezentare al caracteristicii unei pompe de vid este cel din fig. 3 *b*. O astfel de curbă indică produsul *p.S* (pe ordonată, în scară logaritmică) funcție de presiunea

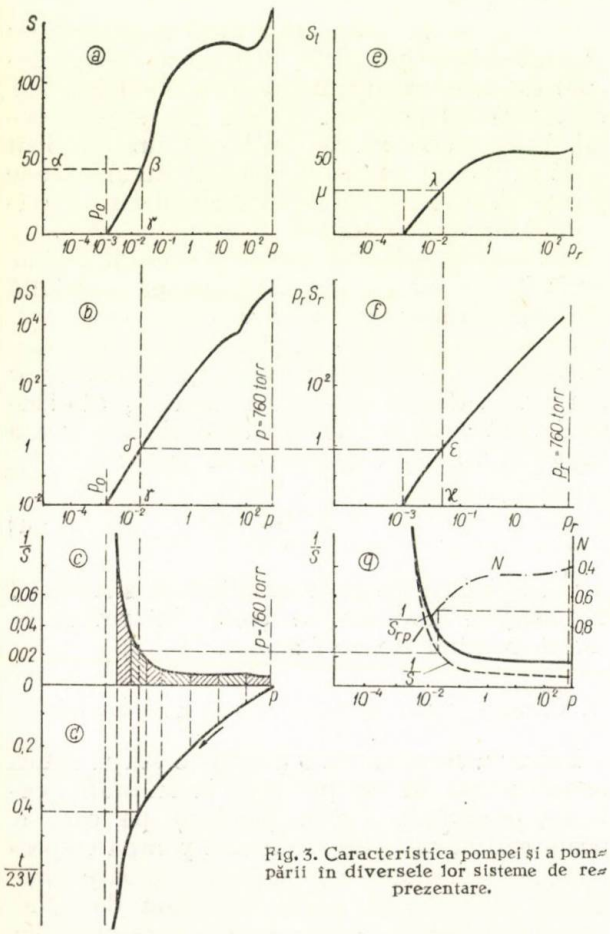


Fig. 3. Caracteristica pompei și a pompării în diversele lor sisteme de reprezentare.

p (pe abscisă, în scară logaritmică). Este o reprezentare mai rar folosită de fabricile constructoare de pompe, dar utilă pentru cel ce folosește pompa, pentru a judeca posibilitățile de adaptare la anumite instalații (modul de apreciere se indică mai jos).

Pentru determinarea duratei pompării se trasează curba

$$\frac{1}{S} = f\,(\log\, p)$$

în felul arătat în fig. 3, c. Pe baza relației generale a lui Gaede [4] durata pompării este dată de relația:

$$t = -2{,}3\, V \int_{\log p_1}^{\log p} \frac{\mathrm{d}\,(\log p)}{S} \,. \qquad (8)$$

Această relație concepută grafic exprimă faptul că durata pompării unității de volum este dată de aria cuprinsă între curba $\frac{1}{S} = f\,(\log p)$, axa log *p* și ordonatele corespunzătoare presiunii *p* de la începutul pompării și cea corespunzătoare presiunii p_1 de la sfîrșitul intervalului de pompare.

Împărțind aria de sub curba *c* (fig. 3) în fîșii corespunzătoare unor intervale de presiune (exemplu cîte un ordin de mărime), apreciind $1/S$ mediu pentru fiecare interval și făcînd produsele

$$\Delta \log p \left(\frac{1}{S}\right)_{med}$$

se obțin duratele de pompare pentru fiecare interval. Reprezentînd aceste valori-cumulativ, începînd de la presiunea atmosferică spre presiunile mai mici (în sensul săgeții de pe fig. 3, *d)* — pentru fiecare interval, în dreptul presiunii mai scăzute care delimitează intervalul, se obține reprezentarea din fig. 3, *d*. Pe o astfel de curbă se poate citi timpul *t* necesar pentru evacuarea unității de volum de la presiunea atmosferică pînă la presiunea *p* respectivă.

Trebuie subliniat din nou faptul că toate aceste curbe caracteristice *se referă la pompa în sine,* adică la viteza de pompare, durata și presiunea măsurate la gura de absorbție a pompei sau transpuse aici prin calcul (dacă măsurătorile s-au făcut în recipienți atașați pompei) ținîndu-se seamă de conductanța conexiunilor dintre pompă și recipient.

La folosirea pompei datele indicate de curbele caracteristice ale pompei nu pot fi considerate realizabile și în recipientul pompat. Dacă neglijarea efectului conductanței conexiunilor se face numai după ce calculul a arătat că acest efect este într-adevăr neglijabil, se evită surprizele ce apar uneori după realizarea instalației, cînd pompa nu poate realiza performanțele scontate. Eroarea provine de fapt din asimilarea vitezei de evacuare realizată în recipient cu cea de pompare indicată de curba pompei.

Cînd pompa are o viteză de pompare *S*, în recipientul conectat prin intermediul unor legături de conductanță *C*, se realizează o viteză de evacuare S_r:

$$\frac{1}{S_r} = \frac{1}{S} + \frac{1}{C} \qquad (9)$$

sau

$$S_r = \frac{S}{1 + \frac{S}{C}} \qquad (9')$$

Deoarece, indiferent de valoarea *S* și *C*, totdeauna

$$1 + \frac{S}{C} > 1$$

rezultă că S_r este totdeauna mai mic decît *S*, deci *viteza de evacuare este totdeauna inferioară vitezei de pompare a pompei.*

În cazul pompării, legea Boyle-Mariotte se scrie :

$$p.\ S = p_r \cdot S_r \qquad (10)$$

în care p și S sînt presiunea și viteza de pompare a pompei, iar p_r și S_r — presiunea și viteza de evacuare din recipient.

Din cele de mai sus notînd :

$$\frac{S_r}{S} = N \qquad (11)$$

rezultă că presiunea p_r din recipient este dată de :

$$p_r = p\,\frac{S}{S_r} = \frac{p}{N}. \qquad (12)$$

Deoarece $S_r < S$, ($N < 1$) totdeauna $p_r > p$, *deci presiunea din recipient este întotdeauna superioară celei de la pompă.*

Trecerea de la curbele pompei la cele ale evacuării recipientului se face pe baza relațiilor (9—12). Ea se poate efectua pornind de la curba $S = f$ (log p) (fig. 3, *a*) și calculînd punct cu punct S_r și p_r corespunzător. Se obține în acest fel curba $S_r = f$ (log p_r) (fig. 3, *e*).

Pentru a construi curba (fig. 3, *f*) echivalentă celei din fig. 3, *b*, deși relația (10) permite trecerea directă de la $p.S$ la $p_r.S_r$, calculul valorilor distincte S este totuși necesar, pentru a putea afla apoi valorile p_r (formula 12). Nici trecerea la această curbă nu se poate face deci — ca și în cazul trecerii la 3, *a* la 3, *e* — decît calculînd punct cu punct valorile respective.

De la reprezentarea $1/S = f$ (log p) (fig. 3, *c*) se poate trece grafic la $1/S_r = f$ (log p), adunînd curbei la ordonata fiecărui punct valoarea $1/C$ (relația 9). Curba rezultată este cea notată în fig. 3, *g* cu $1/S_{rp}$. Valoarea N poate fi trasată pe aceeași figură, fiecare punct N rezultînd din raportul ordonatelor curbelor $1/S$ și $1/S_{rp}$, deoarece conform relației (12) :

$$N = \frac{S_r}{S} = \frac{\dfrac{1}{S}}{\dfrac{1}{S_r}}. \qquad (12')$$

Din curba $1/S_{rp}$ și N se poate construi apoi curba $S_r = f$ (log p_r) din fig. 3. *e*, ordonatele punctelor fiind inversele valorilor indicate de ordonatele curbei $1/S_{rp}$ (fig. 3, *g*) iar abscisele fiind date de raportul dintre p și N.

Din curba $S_r = f$ (log p) fig 3, *e*, se poate apoi construi direct curba din fig. 3, *f*.

Diferența dintre curba pompei și cea a evacuării se pune cel mai bine în evidență prin compararea curbelor din fig. 3, *a* și 3 *e*. Această pereche de curbe nu permite însă citirea S_r și p_r ce intervine în recipient la un S și p dat al pompei.

Sistemul de reprezentare din fig. 3, *b* și 3, *f* nu pune în evidență deformarea curbei pompei transpusă la recipient, dar permite citirea directă a presiunii p_r care se realizează în recipient în momentul cînd pompa are presiunea p (exemplu : presiunii p — punctul γ îi corespunde p_r —punctul $\varkappa$).

Citirea directă a perechii S_r, p_r corespunzătoare unei perechi S, p se poate face însă numai pe o diagramă compusă din patru curbe de felul celor din fig. 3, *a*, *b*, *e*, *f*. Pe o astfel de diagramă pornind de la S (punctul α), se trece la punctul β și se află presiunea p (punctul γ). Trecînd apoi pe verticală la curba din fig. 3, *b* se află punctul δ. Acestuia îi corespunde pe orizontală — pe fig. *f* — punctul ε. Verticala punctului indică presiunea în recipient p_r (punctul $\varkappa$), intersecția verticalei cu curba din fig. 3, *e* (punctul λ) determină viteza de evacuare din recipient (punctul μ).

În afară de curbele indicate în fig. 3 se trasează pentru pompele de vid și curbe de felul celor din fig. 4. Aceste curbe indică pu-

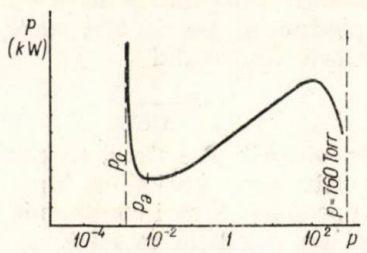


Fig. 4. Curba P (puterea consumată) funcție de p (presiunea la gura de absorbție a pompelor de vid rotative).

terea consumată de pompe în funcție de presiunea p realizată la gura de absorbție. Din curbe se vede că pornind de la presiunea atmosferică, puterea consumată de pompele de vid rotative în ulei are mai întîi o creștere, scade apoi și atinge un minimum pentru a crește apoi din nou.

Influența pe care o are această alură a curbelor asupra alegerii regimului de pompare se arată în capitolul al IV-lea.

III. Caracteristicile de regim ale pompării recipientelor „neetanșe"

În cursul evacuării unui recipient „etanș" presiunea din recipient scade mereu, tinzînd către presiunea limită p_o a pompei. Nu același lucru se întîmplă cînd este vorba de un recipient „neetanș". În acest caz, presiunea din recipient nu poate scădea sub o anumită presiune critică p'.

Indiferent de felul recipientului, pe măsura evacuării lui, scade produsul $p_r.S_r$ (fig. 3, *f*). Recipientul avînd un coeficient de etanșare f, produsul $p_r.S_r$ scade atît timp cît este mai mare ca f. În momentul realizării egalității

$$p_r.S_r = f \qquad (13)$$

presiunea din recipient se stabilizează.

Presiunea critică p' este deci cea corespunzătoare relației:

$$p' = \frac{f}{S_r}. \tag{14}$$

Din relațiile (9) și (10) rezultă:

$$p_r = p\frac{S}{S_r} = p \cdot S\left(\frac{1}{S} + \frac{1}{C}\right) = p\left(1 + \frac{S}{C}\right) \tag{15}$$

Pentru aceeași relație L. Dunoyer [5] indică formula

$$p_r = p\frac{1}{1+\frac{S}{C}}.$$

Or, transformînd această formulă [pe baza relației generale (9)] se ajunge la

$$p_r = p\frac{S_r}{S}$$

cea ce înseamnă că p_r ar fi totdeauna mai mic decît p, lucru imposibil. Bineînțeles că pornind de la această formulă eronată și concluziile trase de L. Dunoyer sînt greșite. Astfel concluzia sa că p' scade pe de o parte datorită scăderii presiunii p de la gura de absorbție a pompei și pe de altă parte, datorită scăderii valorii factorului

$$\frac{1}{1 + S/C}$$

la creșterea valorii S, este și ea calitativ greșită. Cantitativ este posibil ca unei creșteri a vitezei de pompare S să-i corespundă o scădere a valorii p' cu condiția ca scăderea factorului p să fie mai mare decît creșterea factorului $(1 + S/C)$ din formula (15).

Conductanța minimă pe care trebuie să o aibă conexiunile pentru ca pompa cu viteza de pompare S să evacueze din incinta recipientului cu viteză de evacuare S_r este — după L. Dunoyer [5]:

$$C_{min} = \frac{S_r}{1 - S/S_r}.$$

Ori, pornind de la formula (9) rezultă

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{S_r} - \frac{1}{S}$$

sau

$$C_{min} = \frac{S_r}{1 - \frac{S_r}{S}}. \tag{16}$$

Pe baza relației (16) și a relației (14) rezultă:

$$C = \frac{f}{p'.(1-N)}. \tag{17}$$

Pe baza relațiilor (15) și (17) s-a construit nomograma din fig. 5. Această nomogramă permite:

— determinarea presiunii p' și a factorului N cunoscîndu-se S, C, f;

— determinarea S și N, cunoscîndu-se C, f și p';

— determinarea p' și f, cunoscîndu-se S, N și C;

— determinarea C și S, cunoscîndu-se f, N și p'.

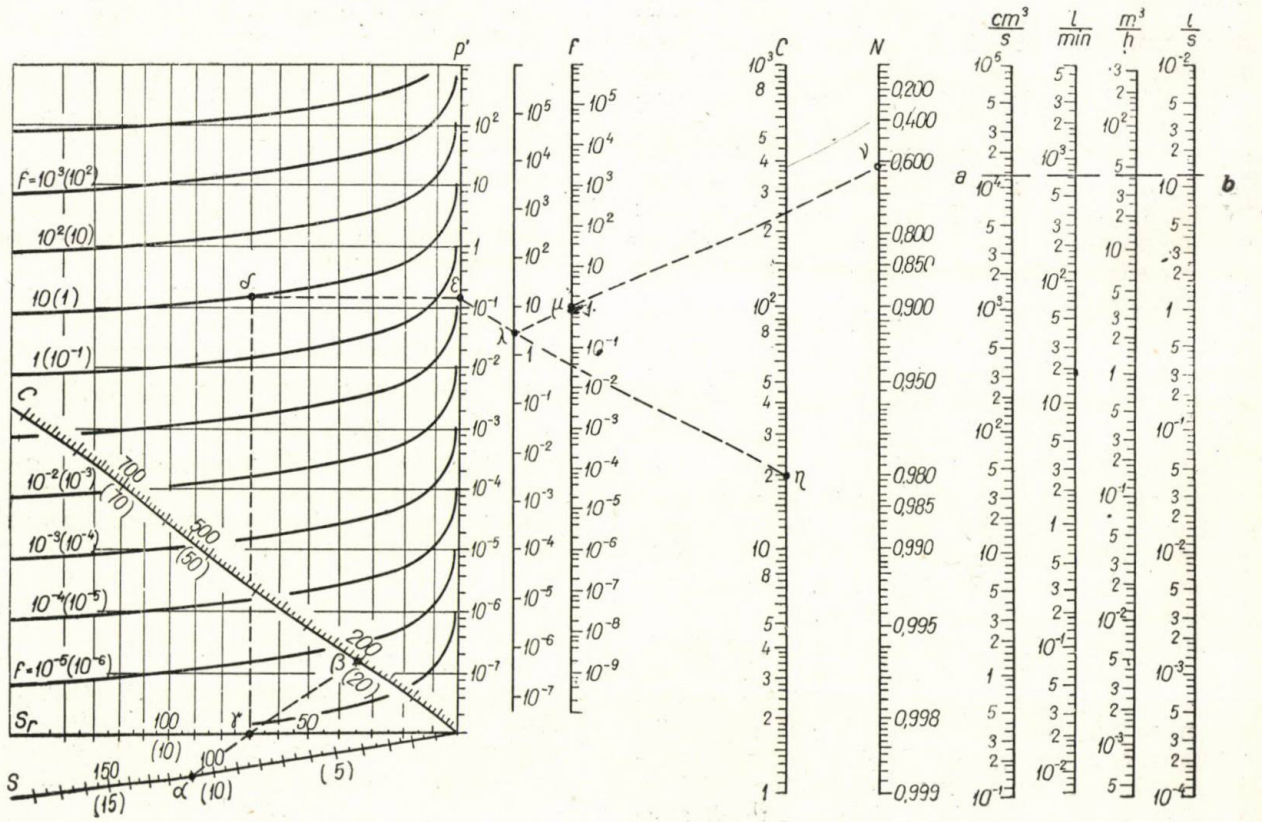


Fig. 5. Nomogramă combinată pentru determinarea caracteristicilor pompării recipienților „neetanși".

Modul de folosire a monogramei din fig. 5 este indicat prin exemplul figurat pe nomogramă : pornind de la scara S (punctul α) şi scara C (punctul β) se determină punctul γ) scara S_r). Intersecţia verticalei prin punctul γ, cu curba f corespunzătoare (punctul δ) determină presiunea p' (punctul ε). Dacă S, S_r şi C se citesc pe scările ale căror cifre sînt în paranteză şi f trebuie luat tot în valorile din paranteze. Intersecţia dreptei $\varepsilon \div \eta$ determină punctul λ, iar intersecţia dreptei λ-μ determină punctul ν (valoarea N).

Pentru a putea folosi nomograma într-un domeniu cît mai larg, scările S, S_r, C, nu au fost prevăzute cu unităţi, nomograma fiind valabilă pentru orice unităţi în care se pot exprima acestea : cm^3/s, l/min, m^3/h, l/s, cu condiţia ca la toate aceste scări să se folosească aceeaşi unitate. De asemenea, f trebuie să fie exprimat sub forma produsului aferent unităţii folosite pentru S, ca torr. cm^3/s, torr. l/min etc. Pentru a uşura trecerea de la o unitate la alta în partea dreaptă a fig. 5 sînt redate scările paralele construite în acest scop. Citirea se face pe cele două scări interesante, pe o dreaptă orizontală (exemplu : *a-b*).

IV. Criterii economice la alegerea regimului de pompare

Din curbele $P=f(p)$ (fig. 4) ale pompei se constată [6] că la pompele rotative în ulei puterea consumată este minimă la o presiune p_a, egală în general cu

$$p_a \approx 2.p_o$$

p_a fiind presiunea limită a pompei.

Este normal că pompa va acţiona cu atît mai economic cu cît presiunea de regim va fi mai apropiată de presiunea p_a.

În cazul ideal :

$$p_{ec} = p_a = 2p_o \cdot \qquad (18$$

Datorită faptului că panta curbelor este mai mică de la p_a spre presiunile mai mari, decît între p_a şi p_o, dacă presiunea de regim nu poate fi egală cu p_a, este mai economic ca ea să fie ceva mai mare. Astfel, s-ar putea indica drept interval economic presiunile :

$$2 \leqslant \frac{p_a}{p_o} \leqslant 4$$

Pentru calcul se poate lua deci $p_a = 3p_o$, valoare care afectată relaţiei (14) determină S_{ec} :

$$S_{ec} = \frac{f}{3.p_o} \cdot \qquad (19)$$

Cunoscînd p_o al pompei respective şi f al recipientului, pentru proiectarea unei funcţionări în regim economic, pe fig. 5 se porneşte de la S_{ec} rezultat din relaţia (19).

Concluzii

Pentru calculul unei instalaţii de vid „neetanşe" trebuie să se cunoască coeficientul de etanşare f. Acesta se poate determina cu ajutorul nomogramei din fig. 2, fie folosind valorile coeficientului de permeabilitate al unui domeniu figurat pe această figură, fie determinînd coeficientul de permeabilitate pe o instalaţie pilot (în felul descris în capitolul I).

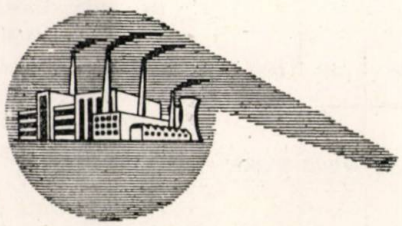
Curba evacuării recipientului indică stabilizarea presiunii din recipient, la valoarea critică p' (relaţia 14) determinată de coeficientul de etanşare şi viteza de evacuare din recipient.

Ţinînd seamă de corelaţia dintre curba pompei şi cea de evacuare (fig. 3) presiunea de regim la care se ajunge în recipient este funcţie de coeficientul de etanşare, conductanţa conexiunilor C şi raportul N (relaţia 17). Nomograma din fig. 5 permite determinarea unora dintre aceste caracteristici în funcţie de cele cunoscute.

Caracteristicile celei mai economice pompări se pot determina pe aceeaşi nomogramă, folosind S_{ec} rezultat din relaţia (19).

BIBLIOGRAFIE

1. Roth Th. şi Roth A., Revista de Chimie, nr. 11, 1958, p. 618.
2. Roth A., Metrologia aplicată, nr. 10—11, 1955, p. 9—12.
3. Roth A., Tehnica vidului şi a aparatelor electrice cu vid. Edit. Energetică, Bucureşti, 1955.
4. Dushman S., Scientific Foundation of Vacuum Technique, Chapman Hall, Londra 1949.
5. Dunoyer L., Le vide et ses applications, Presse Universelle de France, Paris 1950, p. 65.
6. Holland-Merten, Tehnica vidului, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1958.



PROBLEME NOI ÎN INDUSTRIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU FOSFOR

În agricultură se vor investi în total circa 4,4 miliarde lei, ceea ce reprezintă o creştere de peste 25% faţă de anul trecut.

Aceste fonduri vor fi utilizate pentru lărgirea înzestrării tehnice a agriculturii cu un număr însemnat de tractoare şi maşini agricole, pentru aprovizionarea mai bună cu îngrăşăminte chimice şi insectofungicide, extinderea lucrărilor de îmbunătăţiri funciare şi, în primul rînd amenajarea unor importante suprafeţe pentru irigare.

(Din expunerea tovarăşului Gheorghe Gheorghiu-Dej *la plenara C. C. al P. M. R. din 3-5 decembrie 1959).*

Această consfătuire a fost iniţiată de Comisia de îngrăşăminte din cadrul Consiliului Central ASIT, organizată de cercul ASIT Năvodari împreună cu filiala ASIT Constanţa. Prezentăm în continuare referatele rezumative ale acestei consfătuiri.

În cuvîntul de deschidere, tov. N. Grădinaru, directorul U.S.A.S. Năvodari, a adus salut consfătuirii din partea colectivului de muncitori, tehnicieni şi ingineri ai uzinei Năvodari.

În lumina politicii economice a partidului şi guvernului, etapa actuală se bazează pe continuarea industrializării socialiste a ţării.

În conformitate cu directivele partidului şi guvernului, dezvoltarea industriei de îngrăşăminte a luat un avînt considerabil prin intrarea în funcţiune a instalaţiei de la Uzinele „Petre Poni" şi construirea uzinelor de acid sulfuric şi superfosfat de la Năvodari.

Astfel s-a realizat o creştere de producţie de la circa 4 000 t superfosfat/an în perioada dinainte de 23 August, la circa 30 000 t/an în 1953, pentru ca în 1959 să se producă 220 000 t superfosfat/an şi cu posibilităţi ca la sfîrşitul anului 1960, să se realizeze o producţie de 300 000 t superfosfat/an.

Uzinele de acid sulfuric şi superfosfat Năvodari sînt o importantă realizare a regimului nostru şi s-au construit în colaborare şi cu sprijinul efectiv al U.R.S.S., atît în ceea ce priveşte proiectarea şi livrarea de utilaje, cît şi asistenţa tehnică în perioada lucrărilor de montaj şi punerea în funcţiune.

Uzinele de acid sulfuric şi superfosfat Năvodari sînt o unitate complet mecanizată şi automatizată cu cea mai mare capacitate de producţie a îngrăşămintelor cu fosfor, producînd un superfosfat de calitate superioară.

Uzinele de acid sulfuric şi superfosfat Năvodari aplică integral procedeul de ardere a piritelor în pat fluidizat, cu rezultate bune, ajungînd la o producţie medie zilnică peste capacitatea proiectată.

Instalaţia automatizată a putut fi adaptată în bune condiţii la prelucrarea materiilor prime diferite, unele din ele fiind de calitate mai inferioară.

Uzina de acid sulfuric şi superfosfat a livrat superfosfat granulat G.A.S.-lor din Dobrogea care au efectuat îngrăşarea terenurilor agricole, obţinîndu-se rezultate foarte bune.

Cerinţele agriculturii sînt mereu crescînde, cantităţile de superfosfat vor fi din ce în ce mai mari şi vor fi cerute sub formă cît mai accesibilă posibilităţilor mecanizate de care dispune agricultura pentru folosirea lor.

Un obiectiv al uzinei Năvodari este ca la începutul celui de-al treilea cincinal întreaga cantitate de superfosfat să fie livrată numai sub formă granulată. În acelaşi timp se va monta încă un reactor de superfosfat care va da posibilitate de a se mări producţia uzinei.

INDUSTRIA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CU FOSFOR ÎN R. P. R.

Ing. I. Deixner

Prin măsurile luate de partid şi guvern pentru dezvoltarea economiei noastre socialiste, a apărut necesitatea creării unei puternice industrii de îngrăşăminte chimice, care să contribuie la creşterea producţiei agricole.

Prin eforturi susţinute, producţia de îngrăşăminte a înregistrat o creştere continuă în perioada 1949—1959, după cum reiese din tabela 1.

Tabela 1

Sortimentul	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959
Îngrăşăminte cu azot în t, N	375	3 540	3 332	3 932	6 382	9 598	8 430
Îngrăşăminte cu fosfor în t, P_2O_5	1 765	3 997	7 362	8 762	11945	19328	43600

Această perioadă înregistrează un progres deosebit de important în creşterea producţiei de îngrăşăminte cu fosfor, prin intrarea în funcţiune a primelor două unităţi noi de superfosfat: la uzinele „Petre Poni" în anul 1958 şi la uzinele Năvodari în anul 1959.

Prin crearea acestor instalaţii de mare capacitate, bazate pe o tehnologie modernă şi completate cu instalaţii de granulare, s-a realizat un salt deosebit de important în producţia de îngrăşăminte fosfatice.

Cu toată creşterea importantă a producţiei de îngrăşăminte din ţara noastră, totuşi consumul specific la hectar este încă scăzut; de asemenea, gama sortimentelor de îngrăşăminte este relativ redusă.

În planul de dezvoltare a industriei noastre de îngrăşăminte se ţine seamă de baza mate-

rială existentă pentru fiecare tip de îngrășământ. Pentru dezvoltarea industriei de îngrășăminte pe bază de azot, pentru perioada 1960—1975, se ia în considerare existența de zăcăminte de gaze naturale — sursă de materie primă de bază, — posibilitatea de dezvoltare a capacității de producție, peste necesitățile interne, creîndu-se un disponibil pentru export.

În dezvoltarea producției îngrășămintelor fosfatice a fost necesar să se țină seamă de cantitățile importante de H_2SO_4 care apar ca disponibile în urma dezvoltării industriei metalurgiei neferoase.

Îngrășămintele cu azot se produc în cea mai mare parte sub formă de NH_4NO_3 granulat, principalul îngrășământ din această categorie folosit în țară.

Îngrășămintele cu fosfor se vor fabrica în cea mai mare parte ca superfosfat simplu granulat, constituind îngrășământul cu fosfor universal. O parte din îngrășămintele fosfatice se vor produce sub formă de îngrășăminte complexe NP sau NPK și sub formă de superfosfat concentrat. Îngrășămintele potasice se vor produce integral sub formă de KCl.

Calea de obținere a îngrășămintelor sub formă de îngrășăminte complexe face obiectul unor studii și ample lucrări de cercetare în țările prietene, ca U.R.S.S., R.D.G., C.S.R., în vederea găsirii și definitivării tehnologiilor cele mai potrivite sub raport economic.

În ceea ce privește stabilirea sortimentelor folosite în agricultură, s-au luat în considerare numai îngrășămintele folosite în agricultura țării noastre, ținîndu-se seamă în același timp de posibilitățile actuale pentru depozitare, transport și incorporare.

Urmează ca pe baza rezultatelor obținute în cercetările tehnico-științifice, privind fabricarea unor noi sortimente de îngrășăminte chimice cît și eficiența acestora în agricultură, să se îmbunătățească incontinuu profilul sortimentelor de îngrășăminte a viitoarelor combinate care se vor construi în țara noastră, în scopul creșterii eficacității economice a folosirii lor.

STAREA DE MOBILITATE A FOSFORULUI ÎN SOLURILE DIN DOBROGEA ȘI PROBLEMELE CARE SE PUN ÎN LEGĂTURĂ CU FOLOSIREA RAȚIONALĂ A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU FOSFOR

Ing. D. Teaci

În Dobrogea, ca și în toate regiunile țării, problema folosirii raționale a îngrășămintelor cu fosfor constituie o preocupare principală, atît a agronomilor, cît și a agrochimiștilor care în cercetările lor caută să stabilească relațiile dintre plantă și sol și să determine felul cel mai corespunzător de aplicare a îngrășămintelor cu fosfor pentru obținerea efectelor maxime.

Dobrogea reprezintă o unitate geografică bine individualizată, care la prima vedere pare foarte uniformă, mai ales în ceea ce privește condițiile generale ecologice, în care sînt puse să crească și să se dezvolte plantele de cultură și cele spontane.

Cu tot caracterul stepic general în care este așezată provincia dobrogeană, datorită diferenței de nivel a terenului, precum și dezvoltării neegale în timp a folosirii terenurilor în agricultură, aici se crează condiții destul de variate de sol și chiar de climă, care determină la rîndul lor situații ecologice destul de diferite pentru creșterea plantelor.

Platforma dobrogeană, acoperită în cea mai mare parte cu o pătură discontinuă de loess, este fragmentată de văi puțin adînci și prezintă la ambele extremități — nord și sud — ridicări mai pronunțate. Hidrografic, aici se întîlnesc foarte puține cursuri de ape, cele mai multe cu caracter efemer; numai Dunărea înconjoară din două părți platforma și poate constitui o sursă inepuizabilă pentru irigații.

Pentru circa 90% din solurile Dobrogei, roca mamă este constituită din loessuri cu o compoziție mineralogică complexă, în general carbonatată, reprezentînd un material excelent pentru formarea solurilor răspîndite în această provincie.

Pe suprafețe mult mai restrînse se întîlnesc și alte roci de origine vulcanică sau metamorfică, precum și depuneri mai recente de nisipuri, aluvii și coluvii, pe care au evoluat soluri de diferite tipuri, în raport cu vîrsta și intensitatea proceselor de solificare.

Climatic, Dobrogea prezintă o zonă secetoasă, cu precipitații relativ puține (Sulina 360 mm, Mircea Vodă, Măcin 500 mm), cu o influență binefăcătoare a întinderilor de ape care o înconjoară. Temperaturile medii anuale nu scad nicăeri sub 10,5°C, iar prezența în apropiere a Mării Negre aduce un anumit decalaj în sensul prelungirii toamnelor și a întîrzierii primăverilor.

Pe platforma dobrogeană, în condiţiile descrise sumar mai sus, a evoluat o gamă destul de largă de soluri cu caractere diferite, care determină nivele deosebite ale fertilităţii.

În Dobrogea condiţiile generale de solificare sînt cele de stepă, unde se dezvoltă o vegetaţie ierboasă, care face ca în sol să se acumuleze o cantitate apreciabilă de materie organică, rezultată din resturile vegetale. Prezenţa calciului în cantităţi mari de loess, în general sub formă de $CaCO_3$, a făcut ca materia organică rezultată din resturile vegetale ierboase să se transforme în humus cu o stabilitate ridicată. În părţile extreme ale Dobrogei în nord şi în sud, unde sînt păduri, solurile au evoluat sub influenţa acestora. Aici cantitatea de materie organică acumulată a fost mai mică, iar datorită proceselor mai intense de levigare (spălare) a calciului din orizonturile superioare, cantitatea şi calitatea humusului sînt mai scăzute decît în solurile din stepa dobrogeană.

Astăzi întîlnim în Dobrogea următoarele grupe principale de soluri :

1) solul de stepă uscată, precernoziomice (bălane şi castanii deschise) ;

2) cernoziomuri de stepă castanii şi ciocolatii ;

3) cernoziomuri levigate cu şi fără degradare texturală ;

4) soluri brune de pădure de tip dobrogean şi soluri brune podzolite ;

5) soluri cernoziomice de stepă pe calcare şi roci dure ;

6) soluri nisipoase de litoral, deltă şi platformă înaltă ;

7) soluri aluviale şi coluviale ;

8) lăcovişti, soluri de mlaştină, plaur ;

9) sărătură (solonceacuri şi soloneţuri).

Din solurile enumerate mai sus, primele patru categorii sînt soluri zonale, avînd o răspîndire determinată de relief şi vegetaţie. Toate celelalte soluri au un caracter intrazonal şi răspîndirea lor este legată de caracterul specific al rocilor, de vîrstă şi de condiţiile specifice de hidrografie şi de relief. Dominante sînt solurile din categoria cernoziomurilor castanii, care ocupă aproape jumătate din suprafaţă, urmate apoi de solurile precernoziomice şi apoi de cernoziomurile levigate de silvostepă.

Consideraţiile de mai sus au fost făcute cu scopul de a determina situaţia generală a solurilor din Dobrogea, necesară înţelegerii mai uşoare a problemelor legate de situaţia fosforului din solurile dobrogene.

Referindu-ne la conţinutul în fosfor al solurilor din Dobrogea, trebuie să deosebim de la început două categorii principale ale stării fosforului din sol : conţinutul în fosfor total şi partea solubilă a acestuia, extrasă cu ajutorul unor reactivi cu putere de solubilizare apropiată de cea a rădăcinilor plantelor.

După cum se poate vedea din tabela sinoptică de mai jos conţinutul în fosfor total variază în limite destul de restrînse (0,13—0,18%) în solurile nisipoase de litoral.

Acest conţinut relativ uniform de fosfor total în aproape toate solurile din Dobrogea se explică prin aceea că ele au evoluat pe o rocă uniformă (loess) care a avut un conţinut iniţial uniform de fosfor şi care se ridică la circa 0,03—0,05.

Tabela 1

TABELĂ SINOPTICĂ CUPRINZÎND DATELE PRIVIND CONŢINUTUL ÎN FOSFOR TOTAL ŞI MOBIL ÎN SOLURILE ZONALE DIN DOBROGEA

Nr. curent	Denumirea tipului de sol	Întinderea în Dobrogea, % din arabil	Humus %	Conţinutul în % P_2O_5					Observaţii
				Total	Mobil		% Faţă de total		
				% kg/ha *)	mg/100 g		kg/ha		
1	Brun deschis de stepă	10	1—2,5	0,13	6 825	5	257	3,8	carbonatat
2	Castaniu deschis de stepă	5	2,5—3,0	0,16	8 400	7	376	4,3	carbonatat
3	Cernoziom castaniu carbonatat	18	3,0—4,0	0,16	8 400	7	376	4,3	carbonatat
4	Cernoziom castaniu necarbonatat	22	3,0—4	0,16	8 400	13	682	8,1	necarbonatat
5	Cernoziom ciocolatiu	5	3,5—5,0	0,16	8 400	15	787	0,3	necarbonatat
6	Cernoziom levigat	15	3,5—5,5	0,15	7 870	18	945	12,0	necarbonatat
7	Sol brun de pădure	5	2,5—3.5	0,16	8 400	11	577	6,8	necarbonatat
8	Sol brun podzolit	3	1,5—2,5	0,18	9 450	5	257	2,7	necarbonatat
9	Soluri aluvionare	10	0,5—4	—	—	—	—	—	carbonatat şi necarbonatat
10	Lacoviști	2	3—7	—	—	—	—	—	carbonatat şi necarbonatat
11	Soluri nisipoase	5	0,5—2,5	0,37	1 945	4	210	1,0	carbonatat şi necarbonatat

*) Stratul de sol considerat

Observaţii. Metode de analize: humus, după Scholemberger. P_2O_5 total după Lebedeanţev. P_2O_5 mobil, după Kirsanov şi Macighin.

Conţinutul în humus al solurilor influenţează foarte puţin conţinutul total în fosfor.

Rezerva totală de fosfor în solurile dobrogene este destul de apreciabilă, variind în limite destul de mici, de la un sol la altul.

Pentru plantele de cultură, interesează nu atît rezerva totală de fosfor din sol, cît acea parte care este accesibilă pentru hrana plantelor.

În agrochimie sînt stabilite pînă în prezent o seamă de metode pentru determinarea conţinutului formelor asimilabile de fosfor aflate în sol. Datele analitice prezentate sînt obţinute prin două metode: metoda Kirsanov pentru solurile necarbonatate şi metoda Machighin pentru cele carbonatate.

Metoda pentru solurile necarbonatate constă în extragerea fosforului cu ajutorul unei soluţii de acid clorhidric 0,2 *n* şi apoi colorimetrarea extrasului.

Metoda folosită pentru solurile carbonatate constă în extragerea fosforului cu ajutorul unei soluţii de carbonat de potasiu 1% (K_2CO_3).

Necesitatea folosirii a două metode separate este determinată — după cum se poate vedea — de prezenţa carbonaţilor în sol, care ar neutraliza acidul clorhidric în cazul cînd s-ar folosi metoda Cernicov şi la solurile cu carbonaţi.

Rezultatele obţinute care sînt redate în tabela 1 sînt variabile de la un sol la altul, prezentînd o curbă paraboidală cu punctul cel mai ridicat în dreptul cernoziomurilor levigate.

Cauzele mobilităţii diferite a fosforului în solurile din Dobrogea se explică în mod teoretic, astfel :

— În solurile precernoziomice care au un conţinut mai mic de humus şi un conţinut mare de carbonat de calciu, mobilizarea biochimică a fosforului se petrece mai lent, iar datorită prezenţei ionilor de calciu în cantitate mare, formele uşor solubile ale fosforului se reinsolubilizează foarte repede. Datorită acestui fapt, cantitatea de fosfor permanent mobilizată este foarte mică.

În cernoziomurile necarbonatate — ciocolatii, levigate — cantitatea de fosfor uşor accesibil plantelor creşte substanţial, iar procentul de mobilizare ajunge la 12%. Aceste soluri au o reacţie neutră sau foarte slab acidă şi o cantitate mult mai mică de ioni de calciu liberi în complex. Ele sînt de altfel solurile cele mai fertile, nu numai pentru Dobrogea, ci şi pentru întreaga ţară.

Dacă socotim cantitatea de fosfor accesibil plantelor în stratul de 35 cm care este mai frecvent explorat de rădăcini, constatăm că acesta variază între 200 şi 900 kg/ha.

Aparent ar însemna că plantele au la dispoziţie în toate solurile din Dobrogea o cantitate suficientă de fosfor şi că prin aplicarea îngrăşămintelor cu fosfor nu s-ar obţine nici un fel de sporuri.

Lucrurile stau cu totul altfel. Din experimentările făcute aplicarea îngrăşămintelor cu fosfor aduce sporuri însemnate pe majoritatea solurilor dobrogene.

Explicarea acestei neconcordanţe constă în aceea că nu toată cantitatea de fosfor extrasă cu ajutorul reactivilor chimici este într-adevăr accesibilă plantelor. Aceasta este cu atît mai evident cu cît prin folosirea altor reactivi se obţin rezultate mult mai mici.

Cercetările mai recente au arătat că folosind reactivi mai slabi, cum sînt lactatul de calciu sau lactatul de amoniu, se extrage din sol o cantitate mult mai mică de fosfor şi că această cantitate corespunde cu cea rezultată prin analiza efectuată cu ajutorul metodei fiziologic-vegetală Neubauer.

Analizele prin metoda cu lactat de calciu (Egner), precum şi cele prin metoda Neubauer, sînt abia la începutul lor. În Dobrogea ele vor putea aduce modificări esenţiale în cunoştinţele noastre despre starea de mobilitate a fosforului în solurile de aici. În mod indicativ, primele rezultate obţinute la analize, cantităţile de fosfor mobilizabil sînt de două şi de trei ori mai mici decît cele extrase cu acid clorhidric sau cu carbonat de potasiu.

La staţiunea Valul lui Traian s-au efectuat o serie de experienţe cu aplicarea îngrăşămintelor fosfatice la principalele plante de cultură. Aceste experienţe au arătat eficacitatea deosebită a superfosfatului aplicat la grîu, la floarea-soarelui şi, în mai mică măsură, la porumb.

Solurile staţiunii sînt destul de complexe şi nu există suficiente date care să precizeze exact tipul de sol pe care se efectuează experienţele, totuşi dominante fiind solurile cernoziom, castanii şi, în mai mică măsură cernoziomul levigat ; ele fac parte din categoria solurilor cu un conţinut mai ridicat de fosfor mobil.

Tabela 2

REZULTATELE APLICĂRII SUPERFOSFATULUI PRAF LA GRÎUL DE TOAMNĂ LA STAŢIUNEA VALUL LUI TRAIAN

Varianta	Media anilor 1955–1958, kg/ha	Spor, kg/ha	%	Spor la 1 kg îngrăşământ substanţă activă
V_1 neîngrăşat	1 375	—	100	—
V_2 100 kg superfosfat	1 819	444	132	23,9
V_3 200 kg superfosfat	2 010	635	146	17,1
V_4 300 kg superfosfat	2 121	746	154	13,4
V_5 400 kg superfosfat	2 193	818	159	10,1

După cum se poate vedea din tabela 2, sporurile obţinute sînt foarte importante şi asigură o mare rentabilitate.

Tot la Valul lui Traian s-au efectuat o serie de experienţe cu forma granulată şi negranulată a superfosfatului. Rezultatele acestor experimentări sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

EFICIENȚA APLICĂRII SUPERFOSFATULUI GRANULAT LA GRÎUL DE TOAMNĂ, ÎN COMPARAȚIE CU SUPERFOSFATUL PRAF

Varianta	Producția medie a anilor 1953÷1956, kg/ha	Spor, kg/ha	Spor la 1 kg îngrășămînt substanță activă	%	Eficiența comparativă, %
V_1 neîngrășat	1 639	—	—	100	—
V_2 superfosfat granulat mineral 75 kg/ha	2 240	601	31,4	136	246
V_3 superfosfat praf 200 kg ha	2 165	526	13,1	130	100

Rezultă deci că superfosfatul granulat este mai eficient decît cel sub formă de praf și că sporurile obținute în kilograme substanță activă sînt de peste două ori mai mari. Acest lucru ne amintește de solurile cu reacție acidă unde, datorită fenomenelor de retrogradare a fosforului aplicat sub formă de praf, este recomandată folosirea acestuia sub formă granulată. Bănuim fără să avem rezultate experimentale și de analiză, că și în solurile carbonatate din Dobrogea se petrece retrogradarea într-o măsură oarecare. Pentru aceasta sînt necesare cercetări speciale.

Pentru practica aplicării îngrășămintelor cu fosfor în Dobrogea sînt necesare de reținut următoarele :

1. Conținutul în fosfor total și deci rezerva totală de fosfor în solurile dobrogene este destul de ridicată, ea constituind o permanentă sursă de aprovizionare a plantelor, prin mobilizarea permanentă și continuă a unei anumite părți din rezerva totală și reînnoirea acestei rezerve prin intermediul resturilor vegetale și animale.

2. Starea de mobilitate sau accesibilitate a fosforului pentru plante variază în Dobrogea de la un sol la altul, fiind mai scăzută la solurile carbonatate (drum deschis de stepă, castaniu deschis, cernoziom castaniu carbonatat) cît și la solurile mediu acide de pădure și mai ridicat la cernoziomurile ciocolatii și levigate.

3. În solurile carbonatate, datorită prezenței ionilor de calciu în exces, există pericolul insolubilizării formelor ușor asimilabile ale fosforului, prin legarea acestuia în formă tricalcică, de aceea dozele de îngrășăminte trebuie să fie moderate și repetate anual. Tot din același motiv, superfosfatul trebuie să se administreze sub formă granulată.

4. În Dobrogea trebuie aplicate toate măsurile pentru prevenirea și — în limita posibilităților — combaterea carbonatării puternice a solului, care este inhibitoare atît pentru eficacitatea îngrășămintelor cu fosfor, cît și pentru buna creștere și dezvoltare a plantelor, în general.

OBȚINEREA UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT COMPLEX PE BAZĂ DE AZOT, FOSFOR ȘI MICROÎNGRĂȘĂMÎNT

Ing. I. Covrig

Se dă denumirea de îngrășăminte complexe îngrășămintelor care conțin mai multe elemente nutritive de bază, ca N, P, K. Îngrășămintele complexe pot fi de tipul N:P sau N:P:K, avînd raportul între cele 2 sau 3 elemente nutritive foarte variabil și conținînd și alte elemente cu rolul de microîngrășămînt.

Procedeele moderne de obținere a îngrășămintelor complexe tip „Nitrofos" sau „Nitrofoska", se bazează pe descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic.

Îngrășămintele complexe prezintă avantajul că au în conținutul lor mai multe elemente nutritive, însumînd o concentrație mare de produse utile. Aceste calități au determinat o creștere a producției de îngrășăminte pe plan mondial.

În U.R.S.S. și alte țări ale lagărului socialist se prevede o dezvoltare a producției îngrășămintelor complexe de tip NP și NPK, cu atenție specială asupra acelor tipuri care pot furniza fosforul parțial solubil în apă.

După modul în care se obțin, se disting :

1. Îngrășăminte complexe propriu-zise, rezultate în urma unui proces de preparare chimică.

2. Îngrășăminte „amestec", care se obțin prin amestecuri fizice cu diverse proprietăți ale unor îngrășăminte simple.

Prepararea îngrășămintelor complexe, pe baza unui proces chimic, se poate face prin :

A. Neutralizarea acidului fosforic cu amoniac.

B. Atacul fosfaților naturali cu acid azotic.

Prin prima metodă se obține îngrășămîntul complex solubil cu apă, denumit „amofos", care se compune din fosfat mono și diamonic.

Cea de-a doua metodă se execută prin două procedee : a) prin procedeul *uscat* — prin care dezagregarea fosfaților bruți cu acid azotic 70% sau acid sulfonitric — se execută ca în cazul fabricării superfosfatului ; îngrășămîntul obținut conține în mare parte P_2O_5 solubil în apă ; b) prin procedeul *umed* — prin care fosfații bruți se dizolvă în acid azotic de 47,50%, în care caz componenții utili ai fosfatului brut se aduc în soluție ; ca produse ale reacției, în soluție, se găsesc : acidul fosforic, azotat de calciu și un exces de acid azotic.

Acidul fosforic liber se neutralizează, cu sau fără separarea azotatului de calciu, putîndu-se obţine :

1) un îngrăşămînt parţial sau total solubil în apă şi

2) un îngrăşămînt solubil în citrat de amoniu (soluţie Petermann). Pentru primul tip este necesară îndepărtarea azotatului de calciu din soluţie, lucru care se realizează fie prin precipitare cu $(NH_4)_2\ SO_4$ sau K_2SO_4 fie prin cristalizare la temperatură joasă (—15°C).

Îngrăşămintele complexe conţinînd fosfor sub forma solubilă în soluţie Petermann se pot obţine prin mai multe procedee, şi anume :

a) Dezagregarea fosfatului natural se face cu un amestec de acid azotic şi acid fosforic corespunzător unui raport de 2 moli de CaO pentru 1 mol P_2O_5. După neutralizarea cu NH_3 şi uscare, se obţine un produs ai cărui constituenţi principali sînt azotatul de amoniu şi fosfatul bicalcic.

b) Dezagregarea fosfatului natural se face cu un amestec de acid azotic de 42% şi acid sulfuric de 93%. Soluţia obţinută se tratează cu amoniac, produsul obţinut se amestecă cu KCl şi se usucă. Prin acest procedeu se pot obţine mai multe tipuri de îngrăşăminte complexe.

Tipul 11—11—11 conţine : N_2—11,7% P_2O_5 total 11,7%, P_2O_5 asimilabil — 11,3% P_2O_5 solubil — 1,8%, K_2O—11,7%, CaO—16,6%, SO_3—9,5%.

El are proprietăţi fizice bune şi higroscopicitate redusă.

c) Dezagregarea cu acid azotic diluat, neutralizarea cu NH_3 pînă la *p*H-ul corespunzător formării precipitatului de fosfat bicalcic, filtrarea şi uscarea acestuia. În filtrat se neutralizează acidul azotic cu NH_3 şi se precipită ionii de Ca cu CO_2. Azotatul de amoniu, obţinut după filtrare şi concentrare, se amestecă în fosfatul bicalcic din care rezultă un îngrăşămînt mixt N—P.

d) Dezagregarea cu acid azotic diluat şi precipitarea fosfatului bicalcic cu amoniac, concomitent cu precipitarea excesului de ioni de Ca cu CO_2 şi cu neutralizarea acidului azotic. Îngrăşămîntul obţinut este format din azotat de amoniu, fosfat bicalcic şi carbonat de calciu. El poate fi amestecat eventual cu săruri de potasiu, înainte de uscare.

În condiţiile economice şi de sol din ţara noastră, acest procedeu denumit şi „nitrocarbonic" a constituit obiectul unui studiu de laborator şi apoi de pilot semiindustrial, elaborat în cadrul grupei de studii şi cercetări azot din IPROCHIM. (U. C o r i n a).

Procedeul nitrocarbonic s-a considerat ca fiind cel mai avantajos din următoarele motive :

— Pentru dezagregare se foloseşte acidul azotic, care rămîne apoi în îngrăşămînt sub formă de azotat de amoniu, evitîndu-se consumul de acid sulfuric, care nu aduce nici o calitate particulară produsului finit.

Pentru transformarea azotatului de calciu corosiv şi higroscopic în $CaCO_3$ se utilizează bioxidul de carbon, ce rezultă ca produs secundar, cu utilizări restrînse la fabricarea amoniacului sintetic.

— Procedeul este simplu din punct de vedere tehnologic, deoarece nu comportă operaţii de filtrare sau decantare.

— Există şi posibilitatea recuperării produselor secundare (fluor şi pămînturi rare).

— Volumul investiţiilor este redus, faţă de celelalte procedee.

Procesul tehnologic de obţinere a unui îngrăşămînt complex cu azot şi fosfor, prin procedeul nitrocarbonic (fără recuperarea pămînturilor rare) cuprinde următoarele faze :

1. Dezagregarea fosfatului natural prin dizolvare în acid azotic diluat.
2. Stabilizarea.
3. Neutralizarea în mai multe trepte.
4. Precipitarea excesului de Ca cu CO_2.
5. Amestecarea suspensiei de nitrofosfat cu produs uscat şi granularea amestecului.

La încercările efectuate pentru stabilirea parametrilor procesului tehnologic s-au utilizat următoarele materii prime :

— apatita de Kola — cu un conţinut mediu de 38,7% P_2O_5 şi 51,3% CaO, cu umiditatea 0,1—0,9%, greutatea volumetrică 1,68 kg/l şi granulaţia fină (analiza granulometrică a dat 61% între 0,5—0,06 m/m şi 39% mai mic de 0,06 m/m) ;

— acidul azotic cu concentraţia medie de 50% ;

— sulfat de magneziu heptahidrat soluţie 33,6%, $d = 1,2$;

— amoniacul gazos ; bioxid de carbon (cu 80% CO_2) — deşeu de la sinteza amoniacului.

În primul dintre cele patru reactoare s-a introdus în mod continuu apatita şi acid azotic, unde s-a produs dezagregarea ; suspensia obţinută s-a trecut în reactorul 2, unde a fost adăugată suspensia de $MgSO_4$ (agentul de stabilizare) şi amoniacul gazos pînă la un *p*H anumit. Neutralizarea s-a continuat în celelalte 3 reactoare. În ultimele două reactoare s-a introdus pe lîngă amoniac şi CO_2.

În această primă parte a procesului tehnologic, factorii determinanţi pentru calitatea produsului sînt : 1) raportul dintre HNO_3 şi apatită ; *2)* timpul de dezagregare; *3)* timpul de neutralizare — respectiv debitul de reactanţi ; *4)* regimul de *p*H menţinut în cele 4 reactoare; *5)* regimul de temperatură la neutralizare; *6)* condiţiile de agitare; *7)* alimentarea cu stabilizant.

Din studiile efectuate în laborator şi confirmate de experienţele executate în pilot s-a stabilit : *a)* că excesul optim de HNO_3 este de

10% față de cantitatea stoechiometrică necesară, randamentul în P_2O_5 solubil fiind în cazul acesta maxim; *b)* lucrîndu-se cu debite variabile de reactanți s-a stabilit că randamentul optim în P_2O_5 solubil și P_2O_5 total se obține după un timp de dezagregare de 135 min, cînd solubilizarea este practic comp'etă (99,5%); *c)* timpul de neutralizare — factor foarte important pentru obținerea unui îngrășămînt corespunzător — depinde și de regimul de *p*H ales, de condițiile de agitare și distribuție a amoniacului în masa de reacție. Din încercările efectuate, reiese că timpul minim de neutralizare este de 3 ore, pentru debite mai mari de reactanți este indicat ca timpul de neutralizare să fie mai lung (încercările efectuate s-au făcut variind timpul de neutralizare de la 3 h—9 h); *d)* regimul de *p*H poate fi considerat drept factorul cheie la fabricarea nitrofosfatului, stabilindu-se din studiile executate că variația gradului de precipitare a fosfaților în funcție de *p*H-ul suspensie; astfel s-a precizat că precipitarea începe la un *p*H 0,7—0,8, crește lent între *p*H-ul 1 și 2 — 17%, se intensifică brusc între *p*H-ul 2 și 3; atinge la un *p*H=3,2—90% și la un *p*H=3,5—100%. S-a observat că primele porțiuni precipitate sînt solubile în citrat de amoniu, dar că această solubilitate pe măsură ce crește *p*H-ul, este foarte mică la neutralizare (fenomen denumit „retrogradare").

Întrucît precipitarea excesului de ioni de Ca cu CO_2 are loc în domenii ale *p*H-ului apropiate de neutralizare, a fost studiată solubilitatea în citrat de amoniu a precipitate'or obținute la aceste *p*H-uri. S-a observat astfel că la creșterea raportului NH_3/P_2O_5, proporția de P_2O_5 solubil în apă scade rapid devenind aproape zero la *p*H=4; în timp ce P_2O_5 solubil în citrat are o valoare maximă la acest *p*H — solubilitatea P_2O_5 asimilabil este maxim între *p*H=3—3,5, apoi retrogradarea devine importantă fiind totală la neutralizare. Pentru reducerea retrogradării s-a utilizat $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$—drept agent stabilizator. Pe baza lucrărilor de laborator s-au executat în stații pilot neutralizări în trei și patru trepte (adică cu trei, respectiv patru reactoare), stabilindu-se pentru fiecare treaptă regimul optim de *p*H, și anume treapta I și II — *p*H = 1,9 — 2, treapta a III-a — *p*H=2,5, treapta a IV-a — *p*H=4,0—3,5, treapta a V-a — *p*H=7. La acest regim de *p*H, P_2O_5 solubil în soluția Petermann, este în medie 91%.

e) Neutralizarea este exotermă, în funcție de debitele cu care s-a lucrat, temperaturile au variat între 80—115°C. Cantitatea cea mai mare de căldură se degajă la prima treaptă. Întrucît procesul de retrogradare este favorizat de temperaturi ridicate este indicat ca pentru debite mari să se execute neutralizarea în trepte.

f) S-a lucrat, atît la dezagregare cît și la neutralizare, cu un agitator cu elice, cu turația constantă de 300 rot/min.

g) Stabilizatorul trebuie introdus în mod uniform și continuu, întrucît nerespectarea acestor condiții se reflectă imediat în compoziția îngrășămîntului obținut.

Consumurile specifice de materii prime — stabilite în condiții optime de lucru, pe tona de nitrofosfat uscat, sînt următoarele: apatita — 0,380 t/t, acid azotic — 1,020 t/t, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,039 t/t, NH_3 gazos — 215 m^3/t, CO_2 gazos — 158 m^3/t.

De la neutralizare se obține o suspensie lăptoasă de fosfat bicalcic și carbonat de calciu, în soluție de azotat de amoniu, cu un conținut de apă variabil de la 35—42%, în funcție de regimul de lucru (debite, temperatura și compoziția ei chimică variază de asemenea cu condițiile de lucru). Suspensia sedimentează destul de lent; se obține o soluție liberă și un sediment destul de consistent; soluția conține NH_4NO_3. În prima fază a lucrărilor, uscarea suspensiei obținute la neutralizare s-a făcut discontinuu, într-un cristalizator cu șnec, folosindu-se ca agent de încălzire apă caldă de 85—90°C.

O șarjă obținută în acest fel avea următoarea compoziție chimică: 13,6% P_2O_5 total; 12,3% P_2O_5 asimilabil și 19% N_2 total. În a doua fază, uscarea suspensiei de nitrofosfat s-a făcut cu gaze fierbinți într-un uscător tambur, uscarea executîndu-se de 2—3 ori, la o temperatură a gazelor de 175—200°C. O șarjă astfel uscată a avut următoarea compoziție: P_2O_5 total—13,11%; P_2O_5 solubil în citrat — 10,92%; N_2 total — 20,34%; N_2 amoniacal — 10,30%; umiditate — 1,09%.

Pe baza rezultatelor obținute în stația pilot se pot trage următoarele concluzii: prima parte a procesului de fabricație — prepararea suspensiei de nitrofosfat — decurge fără dificultăți în condițiile optime de lucru, cu respectarea strictă a regimului de *p*H, alimentarea constantă și uniformă a materiei prime și mai ales a stabilizantului, evitarea ridicării temperaturii peste 115°C și lucrîndu-se în mai multe trepte de neutralizare.

MATURIZAREA RAPIDĂ A SUPERFOSFATULUI

Ing. M. Man, ing. E. Tomescu şi ing. E. Ionescu

Importanţa superfosfatului ca îngrăşământ constă în reglarea proceselor nutritive a ritmurilor de creştere şi de dezvoltare a plantelor, în facilitarea dezvoltării organelor de fructificare şi în mărirea producţiei seminţelor de plante.

Fabricarea superfosfatului comportă trei faze tehnologice : malaxarea materiilor prime, coacerea şi maturizarea.

Maturizarea, ultima fază de fabricaţie a superfosfatului, reprezintă continuarea şi — practic — terminarea reacţiei de dezagregare a materiei prime fosfatice de către acidul fosforic rămas liber, cu formare de fosfat primar de calciu şi, în cantităţi mai mici, de fosfaţi secundari de calciu. O consecinţă a maturizării este scăderea acidităţii libere, a cărei prezenţă dăunează însuşirilor fizice ale superfosfatului (îl face lipicios), îngreunează ambalarea, transportul şi împrăştierea lui şi a cărei acţiune poate fi fatală pentru seminţele şi plantele tinere.

Paralel cu scăderea acidităţii, prin maturizare are loc şi creşterea conţinutului în P_2O_5 solubil în apă, respectiv P_2O_5 asimilabil.

Perioada de maturizare constituie principala strangulare în procesul de obţinere a superfosfatului, durata ei fiind de două zile, faţă de cinci minute, respectiv două ore, cît durează celelalte două faze.

În literatura de specialitate sînt indicate o serie de procedee, prin care se poate reduce sau elimina complet timpul de maturizare, procedee cunoscute sub numele de „procedee de maturizare rapidă".

Complexitatea fenomenelor fizice care însoţesc reacţiile chimice de formare a superfosfatului determină ca problema maturizării rapide să fie abordată prin mai multe căi, şi anume :

1. *Modificarea parametrilor fizici în cursul fabricării superfosfatului*

a) Unii autori au pornit de la ideea că reacţia de formare a $Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O$ şi solidificarea lui ar putea fi accelerată prin limitarea ridicării temperaturii în timpul amestecării H_2SO_4 cu roca fosfatică. S-ar uşura astfel formarea unor cantităţi mai mari de semihidraţi şi ghips în loc de anhidrit, fapt ce ar avea un efect favorabil şi asupra maturizării.

b) Menţinerea în tot timpul maturizării a superfosfatului într-o mişcare lentă (prin fabricarea acestuia într-un cilindru rotativ) şi uscarea lui într-un curent de aer duce la un produs relativ uscat şi granulat, care se maturizează foarte repede în grămadă.

2. *Accelerarea maturizării superfosfatului prin încălzire*

Aceasta constă în granularea şi maturizarea simultană a superfosfatului, lucru ce se realizează prin uscarea produsului într-un uscător rotativ, cu aer cald sau amestec de aer cald-abur supraîncălzit şi folosirea unui acid sulfuric de 40—60%, la o temperatură de 25—70° C.

3. *Maturizarea cu măcinarea prealabilă a făinii fosfatice*

Prin utilizarea unei făini fosfatice de granulaţie fină şi folosirea unui amestec de apatită (granulaţie 0,12 mm) şi fosforită (0,15 mm) în raportul de 50 : 50 sau 40 : 60, s-a ajuns la grade de maturizare de 93,4%, respectiv 96,1%, după o zi de maturizare, ceea ce reprezintă practic eliminarea fazei de maturizare.

4. *Accelerarea maturizării superfosfatului prin măcinarea materialului în moara cu bile, o dată cu dezagregarea rocii fosfatice*

Un fosforit amestecat în prealabil cu acid sulfuric de 40—60% introdus într-o moară cu bile, fărîmiţat cu sau fără încălzire şi reîncălzit apoi timp de 30—60 min, la 125—185°C, a dat un produs cu un grad de conversie de 94—97%.

Procedeul aplicat industrial a arătat că se poate obţine superfosfat normal, gata maturizat, în proces continuu.

5. *Accelerarea maturizării superfosfatului prin tratare cu un amestec de acizi*

Prin descompunerea parţială a fosfatului cu acid clorhidric sau azotic, se obţine după cîteva ore un produs granulat, care în cazul folosirii HCl conţine 17% P_2O_5 asimilabil, 2—3% aciditate liberă şi 0,3—0,4% Al, iar în cazul folosirii HNO_3 un conţinut de 19% P_2O_5 şi 4—7% N.

6. *Diverse alte procedee*

a) În anul 1953 s-a patentat în străinătate un procedeu prin care reacţia dintre rocă şi acidul sulfuric a fost ajutată trecînd-o prin amestec cu un curent alternativ, timp de $2^1/_2$ ore. Pentru realizarea efectului de maturizare rapidă, s-a folosit o proporţie de acid excepţional de mare.

b) După un alt brevet din 1958, se poate obţine superfosfat, care după trei zile prezintă un grad de conversie de 94—96%, lucrîndu-se cu H_2SO_4, cu o concentraţie de 95—98% şi o suspensie de apatită în apă cu densitatea de 1,85—1,9. În acest caz, norma de acid este de 71—72%, iar concentraţia acidului ajunge la 64—65% prin diluare cu apă din barbotină. Temperatura în timpul atacului ajunge 110—150°C, cînd se degajă circa 55—58% din fluor, faţă de 35—39% în procedeul obişnuit. Acest procedeu merită atenţie, întrucît prezintă avantaje ca : eliminarea instalaţiei de diluare şi răcire a acidului şi recuperarea unei cantităţi mărite de fluor.

POSIBILITĂȚI DE VALORIFICARE A GAZELOR CU FLUORURI REZULTATE LA FABRICILE DE ÎNGRĂȘĂMINTE

Ing. M. Man și ing. C. Sîrbu

Fluorul, cît și compușii acestuia, este astăzi mult folosit în diferitele ramuri ale industriei. Sursa fundamentală de obținere a fluorului este fluorura și fosfații — minerale cu o răspîndire mai însemnată în natură.

În industria chimică sursa principală de fluor este constituită din gazele ce se degajă la fabricarea îngrășămintelor fosfatice. Fluorul conținut în fosfații prelucrați la fabricarea îngrășămintelor fosfatice se degajă sub formă de SiF_4 — cînd fosfații sînt dezagregați cu un acid mineral — și sub formă de HF și SiF_4, cînd fosfații sînt calcinați sau topiți la temperaturi înalte în prezența vaporilor de apă. În cazul fabricării superfosfatului la o tonă de produs se separă în faza gazoasă — în medie circa 6 kg F sub formă de SiF_4. Acest fluor absorbit în apă se utilizează sub formă de acid fluosilicic prelucrat sub formă de fluosilicat de sodiu. Pentru a realiza o absorbție cît mai completă a gazelor fluorurate în apă, această operație se execută în două trepte și anume: în prima treaptă se execută absorbția în camere cu valțuri de stropire și în a doua treaptă în camere de turnuri goale prevăzute cu dispozitive de stropire. Cercetări recente executate în U.R.S.S. au arătat că ridicarea coeficientului volumetric de absorbție de turnuri este posibilă prin utilizarea de coloane cu umplutură, coloane de barbotare și tuburi de pulverizare — venturi.

Procedeul de obținere a fluosilicatului de sodiu din acid fluosilicic și NaCl este cunoscut; cu ocazia proiecției și punerii în funcțiune a instalației de la Uzinele Petre Poni s-a stabilit că excesul optim de NaCl este de 50% față de cel stoechiometric și că spălarea produsului trebuie făcută în două etape și anume, întîi cu o soluție de NaCl 10% cu raport lichid : solid — 5 : 1, în vederea îndepărtării acidității libere și a doua etapă — cu apă — 2 : 1 — pentru îndepărtarea NaCl, ce impurifică produsul.

Fabricarea fluosilicatului de sodiu ridică problema utilizării apelor reziduale acide (cu un conținut de 30—35 g/l HCl) și a neutralizării conținutului de fluor.

În U.R.S.S., s-a cercetat posibilitatea de obținere a fosfatului dicalcic pe baza acidului clorhidric rezidual la tratarea apatitei cu lichidul ce conține 3—3,50% HCl. Aceasta se descompune — cu obținerea de H_3PO_4 cu un conținut de circa 2% P_2O_5.

Acidul fosforic obținut se neutralizează cu cretă măcinată pînă la fosfat di și tricalcic; simultan întreaga cantitate de fluor este legată sub forma de F_2Ca. Precipitatul umed reprezintă un îngrășămînt neutru, care poate fi folosit fiind uscat ca un adaos la superfosfat — direct la depozit. Întreaga cantitate de P_2O_5 din produs în cazul adăugării la superfosfatul acid — trece în fosfat monocalcic. Acest procedeu este interesant și util de aplicat și la fabricile noastre.

Procedeul citat de literatură prin care NaCl, utilizată la neutralizarea acidului fluosilicic se înlocuiește cu Na_2SO_4 și în care caz apele reziduale cu un conținut de 4,5—5% H_2SO_4 pot fi folosite la diluarea acidului sulfuric întrebuințat în fabricarea superfosfatului, nu este de actualitate pentru noi din lipsă de Na_2SO_4.

Deosebit de importanți, ca fiind cei mai solubili dar mai puțin studiați, sînt fluosilicații de Ca, Mg și Zn care, după datele din literatura de specialitate, se folosesc în străinătate pentru combaterea dăunătorilor și îmbolnăvirilor plantelor agricole și în special ca antiseptici pentru conservarea lemnului. În practica construcțiilor, fluosilicații de Mg și Zn se utilizează ca „fluați", adică substanțe folosite pentru acoperiri superficiale, care aplicate în strat subțire pe construcțiile din piatră sau beton, formează un strat impermeabil, ce mărește rezistența mecanică și la ger a suprafețelor respective.

Fluosilicații citați se obțin prin dizolvarea oxizilor, hidroxizilor sau carbonaților metalici, în soluții de acid fluosilicic sau din suspensii apoase de hidroxizi sau carbonați și soluții de acid fluosilicic.

Fluosilicatul de Mg, de puritate comercială, se obține din acid fluosilicic de 10% și oxid sau carbonat de Mg, sarea se obține prin dizolvarea magnezitei într-un mic exces de acid fluosilicic, evaporarea la 77°C cu agitare și cristalizare la presiune redusă. Cristalele se usucă într-un uscător rotativ. Produsul obținut conține 96,5% $MgSiF_6 . 6H_2O$ și are o aciditate liberă de 0,8—0,9. Fluosilicatul de Mg formează cristale mari hidratate, soluția saturată este ușor vîscoasă. În mediu neutru — spre slab alcalin, soluțiile de $MgSiF_6$ hidrolizează, dînd Mg $(OH)_2$ gelatinos, care îngreuează filtrarea. Fluosilicatul de Zn se obține în același mod, folosindu-se, în locul magnezitei, oxidul de Zn. Produsul ce se obține conține 95,5% $ZnSiF_6 . 6H_2O$ și 0,8% aciditate liberă. Soluția saturată este mai puțin vîscoasă decît cea a fluosiliatului de Mg, în cazul hidrolizei filtrează mai ușor deoarece Zn $(OH)_2$ este mai puțin gelatinos.

În cursul anului 1958, în secția de îngrășăminte ICECHIM s-a pus la punct un studiu de laborator, privind procedeul de obținere a fluosilicatului de Zn din acid fluosilicic rezultat din industria superfosfaților și oxid de Zn. Acest proces comportă următoarele faze prin-

cipale : neutralizarea, concentrarea şi separarea produsului.

Ţinînd seamă de indicaţiile literaturii privitoare la hidroliza acestor fluosilicaţi din mediu neutru spre alcalin, s-a stabilit în cazul folosirii unui exces de 10% H_3SiF_6 şi executîndu-se concentrarea în limitele de temperatură de 90—100°C, gradul de hidroliză este minim. Respectînd aceste condiţii de lucru s-au obţinut după un timp de neutralizare de 45 minute, sub agitare, produse cu un conţinut de 93,5—97,5% $ZnSiF_6$. $6H_2O$, cu un randament de fluosilicat de Zn cuprins între 97,2—99,5% şi în H_2SiF_6 între 88,8 şi 91,5%.

Pentru separarea produsului obţinut s-a ales procedeul cristalizării fluosilicatului din soluţii acide suprasaturate. Conform datelor din literatură, solubilitatea $ZnSiF_6$. $6H_2O$ scade, pe măsură ce creşte concentraţia soluţiei în H_2SiF_6. Acest fapt a condus la ideea separării $ZnSiF_6.6H_2O$, prin mărirea concentraţiei în H_2SiF_6, adică prin absorbţia SiF_4 în soluţii de fluosilicat de Zn. Lucrările efectuate au arătat că absorbţia SiF_4 în soluţia de fluosilicat de Zn decurge în condiţii bune cu un randament de absorbţie de circa 50% (restul de gaze pot fi recuperate prin absorbţie în apă). Produsul obţinut are un conţinut de SiO_2 de circa două ori mai mare decît cel obţinut prin evaporare, fapt care nu deranjează însă — mai ales în utilizarea sa ca agent de matizare. Întrucît operaţia de evaporare care produce hidroliza a fost complet eliminată, excesul de H_2SiF_6 a putut fi redus la 5%.

Rezultatele obţinute s-au dovedit reproductibile, în cazul utilizării acidului fluosilicic obţinut la uzinele Petre Poni şi a oxidului de Zn (din deşeurile de la rongalită).

Pentru folosirea raţională a gazelor fluorurate, obţinute la uzinele de îngrăşăminte fosfatice, literatura pune la dispoziţie o serie de metode pentru obţinerea fluorurilor de Na, NH_4, Al, săruri cu multiple utilizări care se obţin în general pornind de la fluosilicatul de Na.

Dintre metodele noi de obţinere a fluorurii de Na se menţionează : metoda termică, metoda cu suspensie de sodă şi metoda cu potasiu.

Metoda termică propusă de către acad. S. I. Volfkovici constă în încălzirea fluosilicatului de Na pînă la 600—620°C, cînd are loc disocierea termică a fluosilicatului conform reacţiei : Na_2SiF_6 2Na F + SiF_4 ; produsul obţinut are un conţinut de 85—88% NaF ; alături de NaF se obţine şi acid fluosilicic de 36%.

Metoda cu suspensie de sodă este bazată pe reacţia dintre soda calcinată şi fluosilicat de Na, care se realizează prin încălzire pînă la 70—80° C şi agitarea suspensiei de sodă cu fluosilicatul de Na. Se obţine un produs cu 70—75% NaF şi 20—25% acid silicic. Purificarea produsului se face în hidrocicloane sau prin dizolvare într-un hidroxid (Na sau K).

Metoda cu potasiu constă în absorbţia tetrafluorurii de siliciu în carbonat de potasiu la o temperatură de 104—105°C. Soluţia de FK se concentrează pînă la 40% după care se amestecă cu o suspensie de sodă la 90°C cînd se formează NaF. Produsul spălat şi uscat are o concentraţie de NaF de 97—98%.

Pentru obţinerea fluorurii de sodiu, de aluminiu sau a criolitului, perspective interesante prezintă metoda cu amoniac elaborată de Institutul de Stat pentru Chimia Aplicată din Leningrad. Esenţa metodei constă în neutralizarea cu amoniac a acidului fluorhidric sau fluosilicic. Soluţia de fluorură de amoniu ce se formează alături de silicagel serveşte — după filtrare — ca soluţie iniţială pentru obţinerea diferitelor săruri.

Fluorura de aluminiu se poate obţine şi prin recuperarea fluorului de la gazele de la fabricarea termofosfaţilor şi anume prin trecerea acestuia printr-un scruber stropit cu o soluţie de fluorură de amoniu. Din soluţia care se obţine concentrată prin evaporare precipită hexafluoraluminatul de amoniu. Acesta prin încălzire la 500°C se descompune dînd fluorură de amoniu.

Metodele noi pentru obţinerea criolitului — mult folosite în metalurgia aluminiului — se bazează pe folosirea gazelor fluorurate ce rezultă la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice, cele mai răspîndite fiind metoda cu amoniac, metoda alcalină şi metoda acidă.

ASUPRA FABRICĂRII SUPERFOSFATULUI GRANULAT LA UZINELE „PETRE PONI"

Ing. Gh. Ciumbrudeanu

La uzinele „Petre Poni" superfosfatul se fabrica pînă în luna mai 1959 într-o instalaţie discontinuă.

După intrarea în fabricaţie a instalaţiei noi, procesul tehnologic a fost modificat radical şi adaptat procesului continuu de fabricaţie.

Instalaţia nouă este în mare parte mecanizată. De asemenea, s-a dat în exploatare o instalaţie modernă de granulare a superfosfatului, o instalaţie cu taler cu posibilităţi de amonizare pînă la un conţinut de 2,5% N sau chiar în % mai mare în cazul cînd se introduce H_2SO_4 suplimentar pe talerul de granulare.

În acest sistem de granulare cu taler, fără uscare, se poate granula : *1)* superfosfat proaspăt obţinut din fosforite sau dintr-un amestec de fosforite — concentrat de apatită în propor-

ție de 1 : 3; 2) superfosfat după perioada de maturizare obținut din concentrat de apatită de Kola.

Factorii care influențează capacitatea de granulare sînt : turația talerului ; înclinația talerului ; înălțimea gulerului.

Parametrii principali la exploatare sînt determinați de :

— natura materialului supus granulării ;

— raportul dintre material și lichidul de umezire ;

— influența diverselor adaosuri ca liant sau medii de reacție ;

— timpul de menținere a materialului în granulator ;

— gradul de măcinare a materialului ce se supune granulării.

După descrierea amănunțită a procesului tehnologic referatul tratează obținerea superfosfatului granulat cu conținut de apă.

Aceasta se obține prin cumularea operației de granulare cu cea de amonizare, avînd ca scop să îmbunătățească proprietățile fizice ale îngrășămîntului și să neutralizeze parțial aciditatea liberă prin includerea în masa îngrășămîntului cu fosfor a unui procent de azot. Amonizarea se realizează direct cu amoniac gazos obținut prin vaporizarea amoniacului lichid.

Din practica industrială s-a observat că diverse tipuri de superfosfat reacționează în mod deosebit la amonizare.

În majoritatea cazurilor s-a observat mărirea temperaturii în timpul procesului de amonizare iar după aceasta, accelerarea reacțiilor care provoacă transformarea fosfaților solubili în fosfați insolubili. La superfosfatul amonizat conținutul în P_2O_5 solubil se mărește în timpul depozitării dacă se menține o temperatură ridicată.

În continuare, referatul prezintă modul cum se determină P_2O_5 total, aciditatea liberă și umi- „Petre Poni" și anume : la superfosfatul praf se determină P_2O_5 total, aciditatea liberă și umiditatea la silicatul de sodiu ; se determină raportul SiO_2/Na_2O ; la făina de fosforite se determină zilnic umiditatea și finețea.

Acidului sulfuric i se controlează la fiecare oră concentrația și temperatura.

Superfosfatului granulat i se determină P_2O_5 solubil, P_2O_5 total, aciditatea liberă, umiditatea și granulația.

Uzinele „Petre Poni" au livrat experimental în cursul anului 1958—1959 superfosfat granulat unor gospodării agricole de stat din Regiunea București și Baia Mare, superfosfat care a dat rezultate bune.

CALITATEA MATERIILOR PRIME, FACTOR HOTĂRÎTOR ÎN RANDAMENTUL PRODUCȚIEI DE SUPERFOSFAT

Ca orice uzină de superfosfat, și uzina noastră de superfosfat și acid sulfuric folosește ca bază de materie primă o serie întreagă de minereuri cu fosfor, pornind de la apatite concentrate prin flotație pînă la fosforite inferioare, a căror compoziție conduce la condiții de producție mai puțin economice.

Faptul că în cadrul unei perioade de desfășurare a producției se crează alternativa de a folosi materii prime de calități diferite, trebuie să pună problema folosirii lor fie independent, fie în amestec, pentru obținerea unui randament optim de dezagregare și pentru obținerea unui produs cu un conținut cît mai ridicat calitativ în P_2O_5 asimilabil. Apatita de Kola este cea mai cunoscută și mai corespunzătoare dintre materiile prime folosite la uzina noastră. Concentratul de apatită reprezintă un produs de fărîmițare și îmbogățire prin flotație a minereului, conținînd amestec de sfărîmături de cristale de apatită cu dimensiuni diferite. Dimensiunile se clasifică de la limite de 200μ pînă la zecimi de μ. Din această cauză, o importanță esențială pentru aprecierea capacității de reacție a concentratului o are repartiția granulelor de apatită după mărimea lor.

Componența granulometrică a concentratului de apatită se determină prin diferite metode. Conținutul diferitelor fracțiuni mari, cu diametrul granulelor mai mare de 150 μ, se poate determina prin cernerea materialului printr-o sită, ochiurile avînd diametrul de 0,15 mm. Pentru analiza fracțiunilor mai mărunte se folosesc metodele de analiză de sită și sedimentare, iar diametrul mediu al particulelor celor mai mărunte din suspensia neprecipitată, poate fi determinat prin metoda electronomicroscopică.

Pentru aprecierea vitezei de descompunere a apatitei este extrem de importantă suprafața totală a particulelor fiecăreia dintre fracțiunile concentratului, deoarece viteza de descompunere a materialului solid este proporțională cu mărimea suprafeței particulelor.

Pentru aprecierea acestor mărimi s-a făcut calculul suprafețelor specifice a fiecărei din fracțiunile concentratului. Admițînd convențional suprafața specifică a particulelor cu diametrul de 250μ egal cu unitatea se poate găsi ușor suprafața specifică a tuturor celorlalte fracțiuni ; cunoscîndu-se procentajul gravimetric al fiecărei fracțiuni, se poate găsi suprafața fiecărei fracțiuni.

Totalul mărimilor se exprimă în procente ale suprafeței totale pentru a găsi care parte a

acesteia reprezintă suprafaţa particulelor fiecărei fracţiuni a concentratului.

Concentratul conţine, de asemenea, 14% în greutate din fracţiunile mari cu particule avînd diametrul mai mare de 150 μ. Totuşi, aceste particule au o suprafaţă de reacţie neînsemnată, reprezentînd în total 3,5% din suprafaţa totală a tuturor particulelor concentrate.

Suprafaţa mică de reacţie a fracţiunilor mari reprezintă unul din factorii care au o influenţă însemnată asupra vitezei de descompunere a materiei prime în faza finală, iar la sfîrşitul procesului rămîn incomplet reacţionate granulele mari, care au o suprafaţă mai mică de dizolvare.

Din punct de vedere al procesului de fabricaţie a superfosfatului, de cea mai mare importanţă este dizolvarea particulelor suspendate într-un flux turbulent, realizată în reactoare la amestecarea acidului sulfuric cu fosfaţi, prin măcinare.

Acest caz se deosebeşte de celelalte din cauză că la amestecarea pulpei, particulele de suspensie sînt antrenate atît de fluxul total al lichidului, cît şi de fluxurile turbulente. În acest caz, viteza de descompunere depinde nu numai de viteza absolută de deplasare a întregului flux de lichid, ci şi de viteza mult mai mică de deplasare a lichidului faţă de particulele în mişcare, antrenate de pulsaţiile turbulente.

Fluxul de difuzie pentru fiecare particulă suspendată separată depinde de dimensiunile particulelor şi de densitatea acestora faţă de densitatea lichidului. Particulele pot fi complet antrenate de flux numai atunci cînd densitatea particulelor este egală cu densitatea lichidului ; în toate celelalte cazuri, mişcările locale turbulente ce apar în jurul particulei în mişcare, formează mişcarea acestuia.

Trebuie luat în considerare că la dizolvarea apatitei cu acid sulfuric apare o complicaţie suplimentară, ca urmare a peliculei de sulfat de calciu ce se formează pe suprafaţa particulelor descompuse.

Viteza de descompunere a fosfatului este proporţională cu suprafaţa reacţionată a particulelor care la rîndul său, este proporţională cu pătratul diametrului granulelor.

Suprafaţa specifică (sau suprafaţa unităţii de greutate din materialul mono-dispersat) creşte la sfărîmiţare invers proporţional cu diametrul granulelor. Astfel, de exemplu, dacă suprafaţa specifică a granulelor de făină de apatită cu diametrul 200 μ se admite condiţional egală cu unitatea, suprafaţa specifică la sfărîmiţarea ulterioară va creşte în modul următor :

Diametrul granulei (μ)	200	100	50	25	12,5	10	5	2
Suprafaţa specifică	1	2	4	8	16	20	40	100

Trebuie avut în vedere că atît concentratul de apatită, cît şi făina de fosforit reprezintă materiale polidispersate. Astfel, de exemplu, în concentratul de apatită măcinat standard, folosit în producţia superfosfatului, greutatea fracţiunilor şi diametrul particulelor mai mici de 70 μ reprezintă aproximativ 50% din greutatea întregului concentrat şi suprafaţa lor totală ajunge la 1 160 cm^2/g. În acelaşi timp, acest concentrat conţine 14% particule mai mari, cu diametrul 150 μ şi mai mult, cu suprafaţă totală de ordinul a 50 cm^2/g.

Particulele de făină de apatită cu diametrul de 70 μ şi mai puţin se descompun cu viteză suficientă şi la sfîrşitul reacţiei sînt complet descompuse. Cu creşterea gradului de sfărîmare se măreşte viteza de curgere în prima fază a reacţiei şi creşte coeficientul de descompunere în superfosfatul de cameră.

Prezenţa unei cantităţi şi mai mari de fracţiuni grosolane influenţează cel mai mult sfîrşitul maturizării superfosfatului la depozit, adică în a doua fază a reacţiei.

Pînă atunci, marea majoritate a particulelor cu diametrul mic a reacţionat, iar particulele mari cu suprafaţă mică, acoperite de o peliculă de sulfat de calciu, reacţionează foarte lent.

De aceea, la un conţinut mare de fracţiuni grosolane, descreşte coeficientul de descompunere în superfosfatul maturizat.

Dacă se pleacă numai de la consideraţiile vitezei după care decurg reacţiile şi gradul de descompunere, în special la maturizarea superfosfatului ar trebui redus la minimum procentajul de fracţiuni mari ale făinei de fosforit, prin fărîmiţare mai fină a materiei prime fosfatice. Totuşi, trebuie să se ia în considerare şi părţile negative posibile ale unei măcinări prea fine.

Condiţiile de măcinare tehnică a minereurilor sînt de aşa natură încît simultan cu reducerea conţinutului de fracţiuni grosolane creşte şi gradul de fărîmiţare a fracţiunilor fine, producîndu-se o remăcinare a acestora. Aceasta creează greutăţi tehnologice cunoscute la flotaţie, îngreuiază transportul făinei şi, de asemenea, duce la creşterea cantităţii de praf în spaţiile de lucru şi la înrăutăţirea condiţiilor de muncă.

În afară de aceasta, fărîmiţarea fină este legată de consumuri suplimentare de energie şi de o oarecare reducere a productivităţii instalaţiilor de măcinare. De aceea, fărîmiţarea foarte fină, într-o serie de cazuri este neavantajoasă din punct de vedere tehnic şi economic.

Pentru modul cum decurg fazele procesului tehnologic, cît şi pentru condiţiile tehnologice în care se desfăşoară dezagregarea materiilor prime şi ulterior maturizarea superfosfatului, se pot exemplifica comparativ o serie de factori, din care rezultă avantajele de lucru cu materiile prime corespunzătoare şi de calitate.

Se ştie că prin intrarea în producţie a unităţilor de superfosfat balanţa de acid sulfuric s-a

înclinat spre consumul specific de acid sulfuric pentru superfosfat.

Superfosfatul a devenit primul şi cel mai important consumator de acid, o mărire sau o micşorare a consumului de acid sulfuric ducînd la condiţii favorabile sau defavorabile din punct de vedere economic.

În practică, se defineşte ca normă de acid sulfuric, cantitatea gravimetrică de acid sulfuric M.H. consumată în greutate, de 100 părţi făină de fosforit sau apatită.

Norma este teoretică dacă se calculează pe bază de reacţie, iar norma de acid folosită în producţie este ceva mai mare decît norma stoechiometrică.

Pentru accelerarea reacţiei de formare a superfosfatului şi mărirea conţinutului de acid fosforic asimilabil, este necesară o mărire a normei. În afară de aceasta, nu întotdeauna se pot lua în consideraţie toate impurităţile existente în fosfatul iniţial. De aceea, practic, norma de acid sulfuric se stabileşte experimental, luîndu-se în consideraţie toate particularităţile materiei prime şi posibilităţile de intensificare a procesului de producţie la uzina respectivă.

Pentru concentratul de apatită, norma se calculează de obicei după conţinutul de P_2O_5 al apatitei şi după reacţia de formare a superfosfatului. Raportat la 100 părţi în greutate de apatită cu 39,4% P_2O_5 revine la 63,5% părţi în greutate acid.

Practic, la producţia superfosfatului, spre a accelera reacţia şi spre a mări procentajul de descompunere al fosfatului natural, se iau de obicei 68—74 părţi acid sulfuric M.H. în greutate pentru 100 părţi în greutate de apatită.

Nu aceeaşi situaţie se prezintă la calcularea normei de acid sulfuric pentru fosforite, unde în afara consumului acestuia pentru descompunerea părţii fosfatice, o cantitate mare de acid se consumă pentru mineralele însoţitoare, rapid şi uşor descompuse : carbonaţii, silicaţii şi hidroxizii naturali. De aceea, pentru descompunerea fosforitelor cu acid sulfuric, acesta trebuie să fie dozat după cantităţile de oxizi determinate analitic : P_2O_5 CO_2, Fe_2O_3 şi Al_2O_3, plecînd de la ecuaţiile reacţiilor respective.

Pentru calcularea normei de acid trebuie admişi următorii coeficienţi stoechiometrici necesari pentru fiecare parte din oxizi, după cum urmează :

P_2O_5	1,61
CO_2	2,33
Fe_2O_3	0,61
Al_2O_3	0,96

Ca exemplu, pentru un fosforit inferior cu o anumită compoziţie chimică se stabilesc următoarele cantităţi de acid sulfuric ce intră în calculul normei respective :

Caracteristici	%	H_2SO_4 necesar
P_2O_5	28,1	45,2
CO_2	7,9	17,6
Fe_2O_3	1,3	0,8
Al_2O_3	0,8	0,8
	Total	64,4

Practic, cu un exces de 3—5% normă de acid, se ajunge la aceeaşi normă pe care am folosit-o pentru un concentrat de apatită, cu deosebirea că produsul finit nu mai este de aceeaşi calitate avînd cu 5—6% P_2O_5 mai puţin decît cel de calitatea I.

Deşi în producţie abia din martie 1959, secţia de superfosfat a uzinelor noastre a prelucrat trei categorii de materii prime.

Apatite concentrate de Kola cu cel mai ridicat conţinut în P_2O_5—39,4% cu granulaţia cea mai corespunzătoare, majoritatea materialului trece pe sita de 0,15 mm şi numai toleranţe legale depăşesc refuzul pe această sită. Concentratul de apatită conţine prea puţini carbonaţi.

Fosforite de import : *a)* cu un conţinut pînă la 8% CO_2, respectiv 17—18% carbonaţi, reprezentînd o curbă granulometrică cu un vîrf de 36% fracţiuni sub 0,15 mm faţă de concentratul de Kola, care prezintă 84%, precum şi cu o granulaţie peste 0,15 mm mărită pînă la 1,6 mm ; *b)* cu conţinut de 27,5% P_2O_5 cu 10% CO_2, respectiv 24% carbonaţi şi cu o curbă granulometrică în care fracţiunile sub 0,15 mm sînt numai circa 27%, avînd restul fracţiunilor cu granulaţii pînă la 3,2 mm.

Prelucrarea acestor trei categorii de materie primă, considerînd numai consumul de acid sulfuric la trei perioade de fabricaţie, determină o creştere de la 1,97 t H_2SO_4/t P_2O_5 produs din concentratul de Kola pînă la 2,89 t H_2SO_4/t P_2O_5 produs cu fosforit de import.

Dacă, totuşi, problema materiilor prime diferite va persista, este cazul să se cunoască din timp cantităţile şi calităţile repartizate pe perioada anului respectiv, pentru ca uzina să-şi poată organiza cel puţin o reţetă de amestec al materiilor prime diferite, în vederea ameliorării atît a randamentului de dezagregare, cît şi a consumurilor şi a calităţii producţiei respective.

Tehnologia înaintată şi parametrii de calitate optimi pot şi trebuie să fie realizaţi numai cu materii prime corespunzătoare.

EFICIENȚA ÎNGRĂȘĂMINTELOR FOSFATICE ÎN R. P. R.

Prof. D. Davidescu

Cercetările experimentale făcute timp de peste 30 de ani în diferite staţiuni sau puncte experimentale, de către Institutul de Cercetări Agronomice, au demonstrat în mod evident că îngrăşămintele constituie unul din principalii factori de sporire a producţiei agricole.

Pentru a avea o imagine în ceea ce priveşte perspectivele de folosire a diferitelor îngrăşăminte, în raport cu sarcinile de producţie care stau în faţa agriculturii socialiste, este necesar să folosim concluziile care se desprind din sinteza rezultatelor obţinute în acest interv l de timp, în diferite condiţii din ţara noastră.

Se va putea aprecia astfel eficienţa îngrăşămintelor în raport cu condiţiile de sol, plantă, metode de încorporare şi forma îngrăşămîntului folosit.

Sinteza rezultatelor experimentale cu îngrăşăminte fosfatice constituie în acelaşi timp un punct de plecare pentru organizarea de noi cercetări în scopul măririi coeficientului de folosire a acestora.

Îngrăşămintele fosfatice, în comparaţie cu cele azotoase şi potasice, au fost folosite în mai mare măsură în reţeaua staţiunilor experimentale, ceea ce permite să se tragă concluzii mai ample şi mai precise.

A. Eficienţa îngrăşămintelor fosfatice în raport cu condiţiile de sol

Datorită rocilor pe care s-a format solul, vîrstei solurilor şi altor factori care au participat la formarea lui, fertilitatea acestuia variază foarte mult de la o zonă la alta şi chiar în interiorul aceleiaşi zone.

În ţara noastră, condiţiile variate de climă, vegetaţie, relief şi substrat geologic au dat naştere la o mare diversitate de soluri. Conţinutul mediu în fosfor al acestora variază de la 0,7 la 0,030% P_2O_5.

Cu toate că pe adîncimea de un metru, conţinutul total al solului în fosfor poate să depăşească 25 de t/ha, totuşi plantele reacţionează mai greu la folosirea îngrăşămintelor fosfatice, întrucît majoritatea formelor chimice sub care fosforul se găseşte în sol sînt greu solubile în apă şi deci puţin accesibile pentru plante.

Gradul de fertilitate este mult mai greu de stabilit după conţinutul solului în fosfor total şi o apreciere mai aproape de realitate este aceea a aprecierii gradului de fertilitate, după conţinutul în fosfor mobil * sau după cel în fosfor uşor accesibil **, folosit curent în laboratoarele noastre.

După conţinutul în fosfor uşor accesibil, solurile din ţara noastră sînt considerate ca slab aprovizionate la un conţinut sub 100 g/1 (20 kg/ha P_2O_5) mijlociu aprovizionate la un conţinut între 100 şi 200 g/1 (20 — 40 kg/ha P_2O_5) şi bine aprovizionate la un conţinut de peste 200 g/1 (40 kg/ha P_2O_5).

Comparînd rezultatele cercetărilor de laborator cu cele ale experienţelor în cîmp, se pot face aprecieri valabile pentru practică în privinţa eficienţei îngrăşămintelor fosfatice.

După experienţele făcute la I.C.A.R. în ultimii 25 ani, starea de fertilitate a solurilor ţării noastre, din punct de vedere al modului în care se comportă îngrăşămintele fosfatice în raport cu condiţiile de sol, se caracterizează astfel :

În zona de stepă, pe solurile castanii şi ciocolatii, plantele reacţionează favorabil în primul rînd la folosirea îngrăşămintelor fosfatice uşor solubile. Pe cernoziomul levigat (degradat) din zona de stepă cu pădure, care are de fapt o fertilitate naturală mai ridicată, plantele răspund la aplicarea îngrăşămintelor fosfatice, mai ales cînd acestea se folosesc împreună cu cele azotoase.

În zona mai umedă, unde încep pădurile de foioase pe solurile brune roşcate de pădure, plantele reacţionează mai slab la folosirea îngrăşămintelor fosfatice şi mult mai puternic la cele azotoase.

Pe solurile podzolice din zona forestieră, plantele agricole reacţionează atunci cînd îngrăşămintele fosfatice se aplică împreună cu cele azotoase şi potasice. Eficienţa îngrăşămintelor fosfatice creşte pe aceste soluri dacă se face corectarea reacţiei acide cu amendamente calcaroase.

B. Eficienţa îngrăşămintelor fosfatice în raport cu planta

Posibilitatea aprovizionării plantelor cu fosfor din rezervele solului nu este aceeaşi pentru toate plantele. Aceasta este condiţionată pe de o parte de însuşirile biologice ale plantei, de metabolismul ei, de prezenţa în sol a diferiţilor anioni şi cationi, precum şi de alţi factori ca de exemplu : *p*H-ul solului, textura, temperatura solului etc.

Ne vom referi în special la eficienţa îngrăşămintelor fosfatice, aplicate singure, fără îngrăşăminte cu azot sau potasiu.

Vom scoate în evidenţă totuşi cazurile de sinergism constatate, cînd eficienţa îngrăşămintelor fosfatice creşte foarte mult dacă se folosesc împreună cu cele azotoase, menţionînd că îngrăşămintele cu azot îşi măresc mult eficienţa în prezenţa îngrăşămintelor fosfatice. Concluziile care urmează se bazează pe rezultatele a 641 experienţe.

Ţinînd seamă de importanţa economică a diferitelor culturi agricole şi, în special, a grîului, porumbului şi sfeclei, ne vom referi în

* Determinat în extras cu HCl 0,5 *n*.

** Determinat în extract apos, saturat cu CO_2.

primul rînd la eficienţa îngrăşămintelor fosfatice la aceste plante.

Grîul. Experienţele au arătat că această plantă reacţionează puternic la aplicarea îngrăşămintelor fosfatice; mai puternic decît porumbul, ovăzul şi orzul. Sporul pentru 1 kg de P_2O_5 variază în medie de la 6 pînă la 18 kg boabe de grîu. Cele mai mari sporuri s-au obţinut pe cernoziomul castaniu carbonatat, care se întinde în Dobrogea pe o suprafaţă de 220 000 ha, apoi pe cernoziomul levigat de tip nordic şi, într-o măsură mai mică, pe cernoziomul levigat de tip sudic, pe solul brun-roşcat de pădure şi pe podzol. Pe cernoziomul levigat de tip sudic, îngrăşămintele fosfatice îşi manifestă eficienţa mai ales cînd se aplică împreună cu îngrăşămintele azotoase.

Din rezultatele a 443 cazuri experimentale rezultă că la grîu în raport cu diferitele condiţii pedo-climatice, prin folosirea îngrăşămintelor fosfatice se obţine un spor de recoltă de 261—620 kg boabe/ha, la o doză medie de 36—50 kg/ha P_2O_5.

Cercetările făcute în ţara noastră după anul 1950, cu aplicarea pe rînduri a superfosfatului granulat o dată cu semănatul, au arătat o creştere a coeficientului de acţiune utilă cu 1,2 — 3,1 faţă de cazul cînd s-a folosit în aceeaşi doză, însă sub formă de pulbere. De multe ori, cu o doză de 20 kg/ha P_2O_5, sub formă de superfosfat granulat, se obţin sporuri de producţie aproape egale cu cele obţinute la folosirea unei doze de 40 kg/ha P_2O_5 superfosfat sub formă de pulbere.

Tabela 1

EFICIENŢA SUPERFOSFATULUI GRANULAT APLICAT PE RÎNDURI O DATĂ CU SEMĂNATUL, LA GRÎUL DE TOAMNĂ (1953 - 1955)

Specificare	Valul Traian	Mărcuieşti	Studina	Lovrin
Doza de îngrăşămînt, în kg/ha P_2O_5	15	15	15*)	15
Spor de recoltă, în kg/ha boabe	347	320	25[illegible]	198
Spor de producţie, %	19	13	15	7
Spor pe 1 kg P_2O_5	28	21	16	13
Spor pe 1 kg superfosfat (de 16% P_2O_5)	4,5	3,4	2,6	2,1

*) S-au aplicat şi 30 kg/ha N în timpul vegetaţiei.

Aplicarea superfosfatului pe rînduri o dată cu semănatul dă sporuri însemnate de recoltă, întrucît plantele tinere de grîu de toamnă nu au, la începutul pornirii vegetaţiei, capacitatea de a lua fosforul din compuşi greu solubili. Dozele de superfosfat nu trebuie să fie mai mari de 10—15 kg/ha P_2O_5, deoarece o dată cu vîrsta, rădăcinile plantelor pătrund mai adînc, iar îngrăşămîntul rămîne într-o zonă unde rădăcinile active nu-l mai pot folosi.

Făcînd o generalizare a rezultatelor cercetărilor experimentale, s-a întocmit o cartogramă, în care se arată modul cum grîul de toamnă reacţionează la folosirea îngrăşămintelor minerale.

Porumbul. Productivitatea mare a acestei culturi, ca şi multiplele întrebuinţări pe care le are, face să se acorde an de an o atenţie tot mai mare pentru sporirea producţiei la hectar.

Spre deosebire de cerealele păioase, porumbul reacţionează, în general, mai slab la aplicarea îngrăşămintelor. Sporul de recoltă obţinut pe kilogramul de îngrăşămînt este mai mic decît în cazul cerealelor păioase. Aceasta se datoreşte pe de o parte unui sistem radicular mai puternic, precum şi capacităţii acestuia de a mobiliza cu mai multă uşurinţă elementele nutritive din sol.

Tabela 2

EFICIENŢA ÎNGRĂŞĂMINTELOR FOSFATICE LA PORUMB

Specificare	Cernoziom castaniu		Cernoziom levigat				Brun roşcat de pădure
	Valul Traian	Mărcuieşti	Tîrgul frumos	Bîrjoveni	Cîmpia Turzii	Studina	Simnicu
Numărul cazurilor experimentate	11	9	4	8	9	3	2
Doză medie la îngrăşăminte, kg/ha P_2O_5	50	58	60	29	28	53	50
Sporul mediu de recoltă	291	144	295	206	197	117	130
Spor mediu pe 1kg P_2O_5	5,8	2,4	5	7	7	2,2	2,6
Sporul mediu pe 1 kg superfosfat 16%	0,9	0,6	0,8	1,1	1,1	0,3	0,4

Îngrăşămintele fosfatice dau la porumb sporuri mai mici decît îngrăşămintele azotoase. Eficienţa acestora scade o dată cu trecerea de la zona de stepă spre zona de stepă cu pădure şi zona forestieră. Cînd s-a folosit superfosfatul, sporurile cele mai mari de recoltă s-au obţinut pe cernoziomurile levigate din nordul ţării şi pe cernoziomurile castanii carbonatate.

Pe cernoziomurile levigate din partea de sud a ţării, ca şi pe cernoziomurile castanii, brune roşcate de pădure, brune podzolite şi podzoluri, îngrăşămintele fosfatice aplicate singure la porumb dau sporuri reduse de recoltă sau, în unele cazuri, nici un spor la recolta de boabe.

În zona de stepă şi silvostepă, îngrăşămintele fosfatice au dus la sporirea recoltei în 54% din cazuri, în restul de 46% neobservîndu-se nici o creştere a recoltei.

Pe baza generalizării datelor experimentale obţinute pînă în prezent, s-a întocmit o cartogramă pe care se indică modul în care porumbul răspunde la aplicarea îngrăşămintelor minerale în diferite condiţii pedo-climatice din ţara noastră.

Sfecla de zahăr este una din plantele care reacţionează cel mai puternic la folosirea îngrăşămintelor, întrecînd din acest punct de vedere cerealele păioase, porumbul, cartoful şi plantele păstăioase.

Cu toate că la început consumul de fosfor este redus, totuşi plantele nu au capacitatea să-l ia cu uşurinţă din sol şi în primele faze de vegetaţie insuficienţa aprovizionării cu fosfor influenţează defavorabil creşterea.

Cerinţele variabile în elemente nutritive în cursul perioadei de vegetaţie se satisfac prin aplicarea îngrăşămintelor, atît înainte de semănat, cît şi la semănat şi în cursul vegetaţiei.

Ţinînd seama de consumul mare de elemente nutritive necesare în comparaţie cu alte plante de cultură, sfecla de zahăr, chiar şi pe terenurile fertile şi bine lucrate, nu reuşeşte să mobilizeze cantităţile de hrană trebuitoare pentru o recoltă mare

Asupra mărimii recoltei de sfeclă de zahăr nu acţionează numai îngrăşămintele, ci şi alţi factori ai mediului înconjurător. Din această cauză, dozele se pot stabili mai uşor prin încercări făcute direct în cîmp, în condiţiile concrete ale culturilor.

Îngrăşămintele fosfatice aplicate singure ca îngrăşămînt de bază au avut un efect foarte puternic numai pe cernoziomul levigat nordic (degradat), cum a fost cazul celui de la Cîmpia Turzii (tabela 3).

Tabela 3

EFICIENŢA ÎNGRĂŞĂMINTELOR FOSFATICE LA SFECLA DE ZAHĂR

Staţiunea	Numărul experimentărilor	Doza medie P_2O_5, kg/ha	Spor rădăcini		Spor pe 1 kg P_2O_5	Spor pe 1 kg superfosfat
			kg/ha	%		
Cenad	1	63	3 667	11	60	10
Cîmpia Turzii	10	36	9 387	40	234	39
Studina	2	54	2 874	17	53	9
Moara Domnească	3	50	2 390	14	48	6

Rezultatele experienţelor şi practica multor unităţi agricole socialiste arată că la sfecla de zahăr cele mai mari sporuri de recoltă se obţin atunci cînd se folosesc îngrăşămintele azotoase împreună cu cele fosfatice sau cu cele potasice.

Introducerea superfosfatului pe rînduri o dată cu semănatul s-a dovedit a fi o metodă extrem de eficientă (tabela 4).

Coeficientul de acţiune la aceeaşi doză de îngrăşămînt a crescut, în cazul cînd superfosfatul a fost folosit sub formă granulată, cu 1,46 ori.

Floarea-soarelui. Prin planul dezvoltării economiei naţionale se trasează sarcina creşterii producţiei la plantele uleioase, ca să se lichideze astfel importul de ulei.

Cea mai mare importanţă economică o are floarea-soarelui.

Tabela 4

EFICIENŢA SUPERFOSFATULUI APLICAT PE RÎNDURI LA SFECLA DE ZAHĂR

Varianta	Doza kg/ha P_2O_5	Sporul mediu de recoltă, kg/ha rădăcini	Sporul, %	Sporul rădăcini, pe 1 kg P_2O_5
Neîngrăşat	—	—	—	—
Superfosfat în pulbere	15	4 503	21,6	310
Superfosfat granulat	15	6 825	32,7	455
Superfosfat granulat	7	5 203	24,9	923

Îngrăşămintele fosfatice sporesc, în general, producţia de floarea-soarelui atunci cînd sînt aplicate fie singure, fie împreună cu îngrăşămintele azotoase şi potasice.

În ceea ce priveşte cea mai bună epocă de încorporare, s-au făcut experimentări ample la staţiunea Valul Traian, pe un cernoziom castaniu carbonatat, unde s-a stabilit că superfosfatul este bine să fie încorporat în întregime toamna, cu arătura adîncă, sporul de recoltă pe kilogramul de P_2O_5 fiind în acest caz de 10,7 kg. La Tîrgul Frumos, pe un cernoziom levigat, la aceeaşi doză (de 40 kg/ha P_2O_5), plantele au reacţionat mai puternic cînd s-a aplicat jumătate sub cultivator cu lucrările solului înainte de semănat şi jumătate cînd plantele aveau trei perechi de frunze sau cînd s-a aplicat la încorporarea în întregime sub brazdă cu arătura de bază. Sporul de recoltă a fost în medie de 4 kg boabe pe kilogramul de P_2O_5.

La staţiunea Mărculeşti, pe un cernoziom castaniu şi la staţiunea Studina, pe un cernoziom levigat, sporul de recoltă pe kg de P_2O_5 folosit ca îngrăşămînt de bază, a fost de 4 kg, respectiv 5,3 kg seminţe.

Tabela 5

EFICIENŢA SUPERFOSFATULUI LA FLOAREA-SOARELUI

Specificare	Valul Traian 1955—1957	Mărculeşti 1944 şi 1949	Tîrgul Frumos 1955 - 1958	Studina 1944—1947
Doza medie de îngrăşămînt, în kg/ha P_2O_5	40	43	40	47
Spor de recoltă în kg/ha, seminţe	430	183	164	248
Spor de producţie, %	18	14	7	14
Spor pe 1 kg, P_2O_5	10,7	4,2	4	5,3
Spor pe 1 kg de superfosfat ($16\%P_2O_5$)	1,8	0,7	0,6	0,9

Leguminoase pentru boabe. Comparativ cu celelalte plante de cultură, leguminoasele pentru boabe ocupă în ţara noastră suprafeţe re-

lative restrînse. Datorită conţinutului ridicat în substanţe proteice, sporirea producţiei de boabe prezintă un interes deosebit.

Îngrăşămintele fosfatice dau, în general, ezultate mai bune decît îngrăşămintele azotoase sau potasice. Eficienţa variază, după cum se constată din datele prezentate în tabela 6.

Tabela 6

EFICIENŢA ÎNGRĂŞĂMINTELOR FOSFATICE APLICATE SUB BRAZDĂ, LA MAZĂRE

Specificare	Cernoziom castaniu carbonatat	Cernoziom castaniu	Cernoziom ciocolatiu	Cernoziom propriu-zis	Cernoziom brun-roşcat de pădure	Sol aluvial
Numărul cazurilor experimentale	13	4	3	4	10	4
Doza medie de îngrăşământ, în kg/ha P_2O_5	52	62	76	60	60	50
Sporul mediu de recoltă, în kg/ha boabe	523	172	434	559	294	624
Spor pe 1 kg de superfosfat (16% P_2O_5)	1,6	0,4	0,9	1,5	0,7	2,1

Cea mai mare eficienţă s-a obţinut pe solurile aluviale, pe cernoziomul castaniu carbonatat şi pe cernoziomul propriu-zis, sporul pe kilogramul de P_2O_5 fiind respectiv de 15,5 kg, 10 kg şi 9,2 kg boabe.

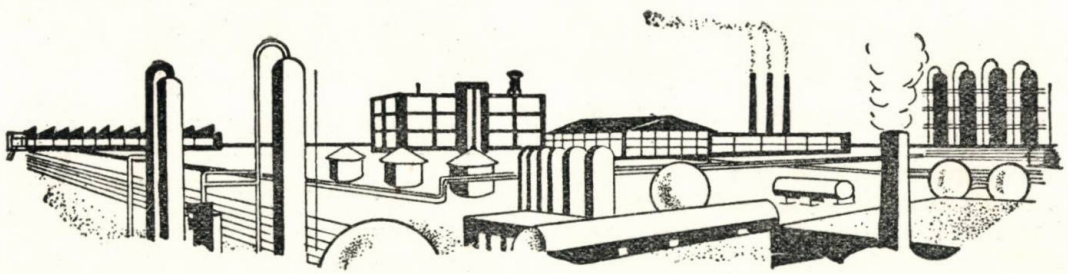
C. Eficienţa îngrăşămintelor fosfatice în raport cu forma îngrăşămîntului

În raport cu condiţiile de sol, după principalele lor însuşiri agrochimice şi după cum plantele reacţionează la aplicarea lor, s-a întocmit o cartogramă care redă în mod sintetic zonele cele mai corespunzătoare pentru folosirea diferitelor forme de îngrăşăminte chimice.

După cum se constată din această cartogramă, superfosfatul poate fi folosit în toată ţara. Cele mai bune rezultate se obţin atunci cînd este aplicat la plantele ce se cultivă în zona solurilor cernoziomice, adică în zona de stepă şi silvostepă.

În condiţiile solurilor din zona de stepă cu pădure şi în zona de trecere de la aceasta spre zona forestieră, termofosfatul are o acţiune asemănătoare cu aceea a superfosfatului.

Eficienţa îngrăşămintelor fosfatice în cele mai variate condiţii de sol şi climă dovedeşte justeţea politicii partidului şi guvernului, care au creat în anii regimului de democraţie populară o industrie modernă, punînd la dispoziţia agriculturii an de an mai multe îngrăşăminte, astfel că de la 0,8 kg îngrăşăminte folosite pe hectar, în anul 1938, agricultura foloseşte astăzi în medie 30 kg îngrăşăminte pe hectar de teren arabil, urmînd ca într-un viitor apropiat să se ajungă la peste 300 kg/ha.



ROLUL MECANIZĂRII ŞI AUTOMATIZĂRII ÎN PRODUCŢIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU FOSFOR

Ing. C. Lorenczi

Pentru a putea satisface cerinţele din ce în ce mai mari ale agriculturii, industria chimică trebuie să ia măsuri pentru organizarea unei producţii de mare tonaj a îngrăşămintelor cu fosfor, cea ce presupune o mecanizare completă a tuturor fazelor procesului tehnologic.

Mecanizarea operaţiunilor de transport, depozitare şi încărcare, are ca rezultat îmbunătăţirea radicală a condiţiilor de lucru ; pe de altă parte, un grad înaintat de mecanizare permite automatizarea procesului tehnologic în fazele lui importante. Automatizarea şi controlul automat al parametrilor tehnologici asigură desfăşurarea procesului în condiţii optime şi garantează buna calitate a produselor. Mecanizarea se aplică integral la :

— descărcarea şi depozitarea materiei prime;
— transportul materiei prime la secţia de fabricaţie ;
— pregătirea şi dozarea reactanţilor ;
— prelucrarea ulterioară în depozitul de superfosfat şi expedierea lui ;
— prelucrarea gazelor rezultate din dezagregarea fosfaţilor bruţi ;
— procesul de granulare a superfosfatului.

Dozarea reactivilor, amestecarea lor, maturizarea şi evacuarea din camera de reacţie sînt mecanizate prin natura agregatelor cu ajutorul cărora se realizează fazele respective, faze ce nu pot fi efectuate manual.

Descărcarea materiei prime se realizează cu ajutorul lopeţilor electromecanice.

Fosfatul brut trece în buncărele de recepţie, iar de aici cu ajutorul unei benzi transportoare şi al unui elevator cu cupe, trece pe o altă bandă transportoare aflată la înălţimea de 10 m, de unde se împrăştie uniform pe toată lungimea depozitului, cu ajutorul unor tuburi telescopice.

Din depozitul de materie primă, făina fosfatică se transportă la secţia de prelucrare, prin instalaţia unui troliu cu scraper şi a unui troliu cu două tambure, acţionate de motor electric şi reductor.

Materialul adus de scraper se descarcă în buncărul din faţa troliului, prevăzut cu un grătar mobil, acţionat de un ax cu came. De aici, materialul este transportat cu ajutorul unui transportor elicoidal şi al unui elevator, la buncărul dozatorului, care alimentează dozatorul gravimetric.

Acidul sulfuric, cu concentraţia de 76%, se aduce de la depozit cu ajutorul pompelor centrifuge şi se introduce în rezervorul de presiune în care nivelul acidului se menţine constant. Rezervorul de presiune alimentează continuu amestecătorul în care se introduc cantităţi controlate de acid şi apă.

Alimentarea cu materii prime a amestecătorului se face continuu ; pulpa formată se omogenizează prin agitare continuă; nivelul pulpei în malaxor (deci şi timpul de amestecare) se reglează cu un şiber cu orificiu de preaplin.

Pulpa omogenizată în malaxor curge în camera de superfosfat unde se continuă descompunerea fosfaţilor naturali, în faza a doua a reacţiei cu acidul fosforic rezultat în prima fază a descompunerii.

Camera de superfosfat este un cilindru vertical din beton armat prevăzut cu manta de oţel ; camera este acţionată cu un angrenaj elicoidal.

În timpul rotaţiei camerei, pulpa se întăreşte şi ajunge în dreptul dispozitivului de tăiere şi evacuare — carusel. Caruselul este acţionat de un motor reductor, cu ajutorul unui angrenaj cu roţi dinţate conice.

Superfosfatul din cameră este transportat la depozit de un transportor cu bandă şi împrăştiat cu un tambur de împrăştiere.

În depozitul de superfosfat are loc maturizarea, care se realizează prin lopătare şi vînturare pentru evaporarea parţială a umidităţii şi răcirea produsului. Lopătarea şi vînturarea se fac cu ajutorul podurilor rulante cu graifăr. Transportul cantităţilor mari de superfosfat din depozit se realizează cu un escavator.

Încărcarea superfosfatului se face cu ajutorul graifărului podului rulant, care introduce superfosfatul în buncărul agregatului de expediere. Din buncăr, cu ajutorul unei benzi transportoare, produsul este transportat la un ciur vibrator, unde se adaugă şi adaosuri pentru neutralizare. Din ciur trece prin transportorul cu bandă, care se deplasează pe o cale de rulare şi este introdus în vagon. Debitul agregatului de expediere este de 100 t superfosfat/h.

Superfosfat granulat

Granulatorul este un tambur care se învîrteşte pe două bandaje de rulare, sprijinite pe două perechi de role de reazem. Este acţionat de un angrenaj cu roţi dinţate, pus în mişcare de un grup motor reductor. Tamburul are o înclinaţie de 1° şi este prevăzut cu două role axiale care nu permit deplasarea lui axială în timpul funcţionării.

Procesul de granulare are loc în urma rostogolirii materialului în granulator. Granulele trec apoi în uscător şi de aici, cu ajutorul unui elevator cu cupe, la un ciur vibrator pentru sortarea granulelor.

Ciurul vibrator are două site, care permit separarea a trei fracţiuni de dimensiuni diferite. Granulele cu dimensiuni mari trec la un concasor cu valţuri.

Ambalarea se face în saci de hîrtie bituminați; încărcarea lor se face cu un cîntar semiautomat.

Pentru transportul superfosfatului ambalat și pentru așezarea sacilor în stive se folosesc autostivuitoare cu acumulatoare feronichel.

Controlul și reglarea automată a producției de superfosfat

Superfosfat simplu. Menținerea condițiilor optime în desfășurarea procesului tehnologic se realizează astfel:

— Menținerea proporției gravimetrice între concentratul de apatită și acidul sulfuric se face cu ajutorul dozatorului cu bandă pentru materia primă fosfatică și prin debitmetru cu fantă pentru măsurarea debitului de acid sulfuric diluat; se descrie amănunțit construcția debitmetrului în fantă.

— Menținerea constantă a temperaturii acidului dozat.

Acidul sulfuric diluat se trece în concentrațiometru. Valoarea concentrației acidului controlat este înregistrată continuu pe o diagramă elaborată, în procente de acid sulfuric. Temperatura acidului dozat este funcție de temperatura inițială a acidului înainte de diluare, concentrația lui inițială, temperatura apei de diluare și concentrația finală a acidului diluat. Temperaturile acidului de dozare sînt înregistrate pe o diagramă.

— Temperatura masei de reacție din amestecător și temperatura pulpei în amestecător se controlează cu ajutorul unui termometru cu rezistență, care indică valoarea temperaturii printr-un milivoltmetru.

— Sistemul de semnalizare, comandă și blocare.

Semnalizarea tehnologică se află montată pe tabloul principal de comandă și reprezintă semnalizarea optică de indicare, de avertizare și avarii.

Semnalizarea de indicare se referă la condițiile obligatorii ce trebuie îndeplinite în timpul operației de dozare.

Semnalizarea de avertizare previne perturbările care intervin în procesul de producție; dacă ele nu sînt eliminate imediat se întrerupe automat procesul de fabricație.

Sistemul de blocare și comandă cuprinde dozarea cantității de materie primă fosfatică, dozarea cantităților de acid sulfuric, prepararea acidului sulfuric cu menținerea constantă a concentrației și temperaturii lui.

Restul agregatelor care au o acționare electrică individuală sînt cuprinse în cadrul sistemului de blocare, care permite pornirea agregatelor numai într-o succesiune determinată.

Superfosfat granulat. Automatizarea în cazul procesului de granulare a superfosfatului este aplicată la fazele cele mai importante, și anume: granulare și uscare a granulelor.

În privința interblocării agregatelor sau utilajelor în diferite faze ale procesului de fabricație există următoarele sisteme de blocaj electric: la depozitul de materie primă sînt interblocate utilajele pentru depozitarea în secția operativă, în depozitul de superfosfat și la secția de granulare.

Calitatea superfosfatului

Superfosfatul obținut în instalația de la U.S.A.S. Năvodari este de calitate superioară, datorită utilajului modern automatizat, care permite respectarea condițiilor optime de dozare și menținerea constantă a parametrilor tehnologici.

METODA DE CONTROL ANALITIC ÎN FABRICAȚIA SUPERFOSFATULUI

Ing. St. Popescu

În fabricația superfosfatului se execută următoarele analize asupra materiei prime și produsului finit:

I. Materia primă: *apatită, fosforită:* *a)* umiditatea; *b)* finețea măcinării; *c)* fosforul (exprimat în P_2O_5) — gravimetric; *d)* fluorul; *e)* CO_2; *f)* suma sesquioxizilor (Fe_2O_3 + Al_2O_3 — gravimetric; *g)* Fe_2O_3 — fotocolorimetric.

II. Produs finit: *superfosfat:* *a)* umiditatea; *b)* P_2O_5 liber — titrimetric; *c)* sulful ca sulfat — gravimetric; *d)* fluorul — prin titrare directă sau prin extracție cu alcool; *e)* P_2O_5 total — gravimetric, fotocolorimetric sau cu schimbător de ioni și sfîrșitul volumetric al reacției; *f)* P_2O_5 asimilabil — prin metode cu citrați (gravimetric sau fotocolorimetric) prin metoda cu H_2SO_4 (gravimetric sau fotocolorimetric) sau prin metoda ionică (cu dozare volumetrică); *g)* P_2O_5 solubil în apă — prin metoda gravimetrică, fotocolorimetrică sau ionică (cu dozare volumetrică).

Față de metodele de lucru cunoscute pînă în prezent, sînt următoarele metode noi:

Determinarea fluorului: Fluorul se determină din materia primă prin descompunerea apatitei sau fosforitei cu H_2SO_4 diluat, adăugarea de nisip de cuarț fin — cînd se formează acid hexafluosilicic, care prin fierbere se elimină împreună cu apa, într-un vas ce conține

KCl cristalizată. Fluorul se poate determina din soluţia apoasă obţinută, fie după metoda cu alcool : K_2SiF_6 se precipită cu alcool, precipitatul se separă, se dizolvă în apă şi se titrează cu soluţie de NaOH în prezenţa fenolftaleinei; metoda se recomandă în special pentru fosforite, unde prezenţa substanţelor organice împiedică titrarea directă; fie prin titrarea directă : HCl format (din soluţie apoasă) se neutralizează cu NaOH — în prezenţa unui amestec de indicatori, pînă la un *p*H = 3,4 şi apoi se titrează în continuare cu NaOH în prezenţa fenolftaleinei, pînă la *p*H = 8.

Determinarea sumei sesquioxizilor : Fe şi Al precipită sub formă de fosfaţi, la un *p*H al soluţiei =5,3, utilizînd un amestec tampon format din NH_4Cl şi urotropină. Reprecipitarea se face la *p*H = 7, în mediu de acetat de amoniu.

Determinarea Fe_2O_3 se face prin metoda fotocolorimetrică comparînd intensitatea optică a complexului violet format de fierul trivalent cu acidul sulfosalicilic, cu cea a curbei de etalonare stabilită cu etaloane cu conţinut cunoscut de fier.

Determinarea P_2O_5. La analiza superfosfatului interesează în mod deosebit determinarea P_2O_5 sub cele trei forme : total, asimilabil şi solubil în apă.

Determinarea P_2O_5 total se poate efectua după metoda fotocolorimetrică şi după metode cu schimbători de ioni.

a) Metoda fotocolorimetrică : se bazează pe obţinerea complexului fosfor-molibden colorat în albastru ; intensitatea optică a soluţiei se măsoară cu ajutorul fotocolorimetrului, în comparaţie cu o curbă de etalonare (calibrare).

b) Metoda cu schimbători de ioni se bazează pe determinarea acidimetrică a acidului fosforic, rezultat după eliminarea Ca, Fe, Al şi a altor catinoi, trecînd prin cationit de sodiu soluţia obţinută prin descompunerea cu HCl a unei cantităţi de superfosfat.

Din soluţia obţinută se iau două porţiuni : Într-o porţiune se determină acizii liberi : HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, prin titrare cu NaOH *n*/10 pînă la un *p*H=4,6 în prezenţă de bromcrezol. În a doua porţiune se determină acidul clorhidric, acidul sulfuric şi doi ioni de hidrogen din acid fosforic, prin titrare cu NaOH *n*/10, pînă la *p*H=9, în prezenţă de amestec de indicatori.

Calculul procentului de P_2O_5 se face în funcţie de diferenţa în ml NaOH *n*/10 folosiţi, între cele două titrări, în raport cu diluţia şi cantitatea de superfosfat luată la analiză.

Determinarea P_2O_5 *asimilabil :* P_2O_5 asimilabil reprezintă suma $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, $FePO_4$, $AlPO_4$ şi uneori $CaHPO_4$ şi H_3PO_4 liber care intră în compoziţia superfosfatului, exprimat în % P_2O_5.

Dintre metodele utilizate pentru determinarea P_2O_5 asimilabil, se recomandă metoda cu acid sulfuric cu determinarea finală a P_2O_5 pe cale gravimetrică sau fotocolorimetrică şi metoda cu schimbători de ioni, cu dozare finală pe cale volumetrică, care este mai interesantă — prin ceea ce aduce nou.

Pentru extragerea formelor asimilabile de P_2O_5 din superfosfat, se folosesc dizolvanţi organici cu conţinut de apă cu ioni înlocuibili (cationiţi de hidrogen). La prelucrarea superfosfatului cu apă, în prezenţa cationiţilor de hidrogen, în soluţia apoasă trec iniţial H_3PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$ şi parţial $CaSO_4$.

Pe măsura îmbogăţirii soluţiei cu H_2SO_4 şi H_3PO_4, începe accelerarea treptată a trecerii $CaHPO_4$, $FePO_4$ $AlPO_4$ în soluţie şi absorbţia parţială a cationilor acestora pe cationit :

$$2H(R) + CaHPO_4 \longrightarrow Ca(R)_2 + H_3PO_4$$
$$3H(R) + Fe(Al)PO_4 \longrightarrow Fe(Al)(R)_3 + H_3PO_4$$

Pentru a elimina din soluţie Ca, Fe, Al şi H_2SO_4, aceasta se trece printr-o coloană cu cationit de sodiu, iar în soluţia astfel obţinută se fac titrări cu NaOH, în prezenţa a doi indicatori diferiţi, al căror viraj corespunde unor *p*H-uri stabilite ca la determinarea P_2O_5 total.

Determinarea P_2O_5 *solubil în apă.* Formele de P_2O_5 din superfosfat solubile în apă sînt H_3PO_4 şi $Ca(H_2PO_4)_2$. Ele se determină după următoarele metode : metoda gravimetrică, metoda cu oxalaţi (care sînt metode cunoscute), metoda fotocolorimetrică şi metoda cu schimbători de ioni (folosind cationit de sodiu).

ÎNGRĂŞĂMINTE MIXTE

Ing. N. Popovici

Îngrăşămintele cu mai multe elemente nutritive prezintă deosebite avantaje, mai ales din punct de vedere economic. Ponderea acestor îngrăşăminte în raport cu cele simple a înregistrat în utimii 15 ani un ritm deosebit de creştere.

Îngrăşămintele cu mai multe elemente nutritive se pot obţine pe două căi :

— Prin *amestec* de îngrăşăminte simple, conţinînd un singur element nutritiv ; aceste îngrăşăminte se numesc „îngrăşăminte-amestec" sau „mixte".

— Printr-o *reacţie chimică* între mai mulţi componenţi conţinînd diverse elemente nutritive, obţinîndu-se „îngrăşăminte complexe".

Ideea fabricării „îngrășămintelor complexe" este mai nouă și a fost determinată în primul rînd de nevoia înlocuirii acidului sulfuric, produs cerut de foarte multe ramuri industriale consumatoare, prin acid azotic.

Deși, în prezent se găsesc în multe țări instalații industriale pentru aceste îngrășăminte complexe, totuși faza cercetărilor nu este încheiată, întrucît procesele tehnologice actuale prezintă, fie dezavantajul unor produse cu proprietăți fizico-chimice inferioare, fie că schemele de fabricație sînt complicate și, implicit, produsele scumpe.

În raport cu îngrășămintele simple „îngrășămintele-amestec sau „mixte" prezintă o serie de avantaje tehnico-economice sub aspectul procesului de fabricație și al folosirii în agricultură :

1. Prin amestecarea îngrășămintelor se îmbunătățesc substanțial proprietățile tipice ale componenților, reducîndu-se tendința de aglomerare, pericolul de incendii etc.

2. Se reduc cheltuielile de transport, manipulare și depozitare, deoarece se lucrează cu un singur sortiment în loc de două sau trei sortimente.

3. Reducere apreciabilă a cheltuielilor de încorporare a îngrășămîntului, întrucît se efectuează o singură operație în loc de două sau trei.

4. Eficacitatea îngrășămintelor în amestec s-a dovedit în foarte multe cazuri superioară cantităților corespunzătoare de îngrășăminte simple, administrate individual.

5. Îngrășămintele mixte se garantează în bune condiții în amestecul cu substanțe (dolomită, carbonat de calciu etc.) care le îmbunătățesc mult calitățile fizice.

6. Printr-o singură operație, în afara amestecurilor de îngrășăminte conținînd elementele de bază N—P—K, se pot adăuga micro-elemente, stimulatori de creștere, insecticide etc., se obțin produse cu calități biochimice superioare.

7. Datorită calităților fizice superioare ale îngrășămintelor mixte granulate, față de cele simple granulate, acestea se pot încorpora în sol nu numai cu mașini special construite, ci și cu ajutorul semănătorilor obișnuite de cereale, împreună cu semințele.

8. Îngrășămintele mixte pot fi obținute la prețuri comparabile cu îngrășămintele complexe de valoare nutritivă corespunzătoare.

Îngrășămintele chimice mixte se pot obține în două moduri :

a) în instalațiile industriale de amestecare de mare capacitate, care ar putea funcționa fie în fabricile unde se produc îngrășăminte simple ce se folosesc în amestecuri, sau pe lîngă depozite centrale, dacă ar exista ;

b) prin producerea lor în unitățile agricole consumatoare, înainte de încorporare.

În favoarea primei tehnici pledează o serie de avantaje tehnico-economice, și anume :

— Crearea de instalații industriale de amestec, de mare productivitate se poate face cu investiții specifice mai reduse.

— Instalațiile industriale de amestec funcționează cu indici mult superiori unor instalații mici, sau modului manual de amestec, care se practică în multe din gospodăriile agricole.

Din experiența unor colhozuri și sovhozuri din R.S.F.S.R. și R.S.S. Ucraina s-a constatat că efectuarea operațiilor de amestecare în unitățile agricole consumatoare poate duce la o creștere a costului total a îngrășămintelor, de 25—35%.

Calitatea îngrășămintelor amestecate în instalații industriale este superioară și constantă, procesul de producție putînd fi urmărit printr-un riguros control tehnic. De asemenea, s-ar putea folosi unii dintre componenți în stare semi-fabricată, iar operația de amestecare ar putea fi intercalată într-un proces de fabricație mai complet, fiind urmată de granulare, amonizare etc.

În multe țări, se acordă problemei îngrășămintelor mixte o importanță deosebită. Astfel, în U.R.S.S. se fac cercetări ample în institutele de specialitate, iar pentru o bună coordonare s-a creat o comisie interdepartamentală specială, cu privire la amestecarea îngrășămintelor. În sovhozurile republicilor Tadjică, Kazahă și Uzbecă, 55—70% din cantitatea de îngrășăminte folosită se consumă sub formă de îngrășăminte mixte.

Pe baza studiilor efectuate, prin hotărîrile consfătuirii unionale a pedologilor (1956) a academiei unionale de științe agricole „V. I. Lenin" din aprilie 1957 și a consfătuirii agrochimice de la NIUIF din martie 1958, se recomandă necesitatea extinderii folosirii îngrășămintelor mixte în diferite regiuni ale țării.

Se recomandă, de asemenea, ca în primul rînd să se dezvolte folosirea acestor tipuri de îngrășăminte în regiunile de cultură a bumbacului din Asia mijlocie și regiunile de cultură a sfeclei de zahăr din zona cernoziomică centrală și Ucraina, apoi regiunile sudice de cultură de ceai, viță de vie, citrice, in, cînepă, precum și multe regiuni de cultură a cartofului, legumelor, fructelor etc.

Iată unele exemple de sortimente de îngrășăminte-amestec, dintre cele mai frecvente, pentru diverse feluri de culturi, care se folosesc în U.R.S.S. (cifrele reprezintă raportul N-P-K) :

Bumbac $\begin{cases} 1 : 2 : 0 \\ 2 : 1 : 0 \end{cases}$ Cartofi $\begin{cases} 1 : 1{,}5 : 1{,}5 \\ 1 : 2 : 1 \end{cases}$

Sfeclă de zahăr $\begin{cases} 1 : 2 : 1 \\ 1 : 1 : 1 \end{cases}$ Legume $\begin{cases} 1 : 2 : 1 \\ 1 : 1 : 1 \end{cases}$

In $\begin{cases} 0 : 1 : 1 \\ 1 : 2 : 1 \end{cases}$ Cereale $\begin{cases} 1 : 2 : 1 \\ 2 : 1 : 0 \end{cases}$

Avantajele tehnico-economice, deosebit de importante pe care le prezintă îngrăşămintele mixte, au determinat o mărire apreciabilă a producţiei acestora pe plan mondial şi înregistrează o continuă creştere.

În programul de dezvoltare a industriei noastre de îngrăşăminte este necesar să se ţină seamă de această tendinţă a tehnicii moderne, iar în construirea noilor instalaţii să se respecte principiile economice, şi anume : construirea în cadrul aceloraşi combinate de instalaţii de îngrăşăminte azotoase cît şi fosfatice, creîndu-se totodată şi staţiile de amestec şi condiţionare corespunzătoare.

O măsură de prim ordin este aceea de integrare a fabricilor de îngrăşăminte azotoase existente cu instalaţii de îngrăşăminte fosfatice şi, invers, acolo unde condiţiile tehnico-economice justifică acest lucru şi completarea acestora cu staţii de amestec şi condiţionare adecvate.

Se propune ca o parte din depozitele zonale de păstrare şi distribuţie a îngrăşămintelor ce sînt necesare a se construi, mai ales cele din regiunile ce vor fi aprovizionate de către combinatele de îngrăşăminte simple, să fie prevăzute cu staţii de amestec pentru prepararea de îngrăşăminte mixte.

Este necesar ca institutele sau laboratoarele de cercetări să studieze procesele tehnologice cele mai economice pentru fabricarea îngrăşămintelor mixte, folosind în amestec componenţi sub formă semifabricată, pentru producerea de îngrăşăminte mixte sub formă de praf sau granule.

ASUPRA FOLOSIRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE CU FOSFOR ÎN G. A. S. JEGĂLIA

Ing. V. Mateescu

La G.A.S. Jegălia s-au aplicat îngrăşăminte cu fosfor numai la culturile de grîu, pe o suprafaţă de 1 405 ha.

Tabela 1

	Suprafaţa, ha	Producţia totală, t	Media, kg/ha	Sporul obţinut la ha	%
Suprafaţa îngrăşată	844	1 415	1 688	—	100
Suprafaţă neîngrăşată	1 405	2 781	1 980	292	117
Total	2 249	4 196	1 870	—	—

Făcînd comparaţie între suprafaţa îngrăşată şi cea neîngrăşată rezultă următorul spor de producţie :

Administrarea îngrăşămintelor s-a făcut în toamna anului 1958 şi primul trimestru al anului 1959.

Din analiza precipitaţiilor făcute pentru perioada 1953-1958 în comparaţie cu anul agricol 1958—1959, rezultă că acest an a fost supus unei secete pedologice şi atmosferice.

Lipsa de precipitaţii a avut repercusiuni asupra solubilizării îngrăşămintelor, în special asupra celor administrate fazial. Efectul îngrăşămintelor administrate putea să fie mai mare decît cel realizat, dacă precipitaţiile din anul 1959 erau la nivelul mediei anilor 1953—1958.

Îngrăşămîntul de bază, — superfosfatul — a fost încorporat în cursul lunii septembrie, iar cele faziale în două etape şi anume : cele cu fosfor în luna ianuarie—februarie ; cele cu azot (azotat de amoniu) în prima decadă a lunii martie.

Tabela 2 prezintă comparativ sporurile de producţie obţinute la diferite doze de îngrăşăminte.

Tabela 3 reprezintă comparativ sporurile de producţie obţinute la cultura aceluiaşi soi de grîu pe o suprafaţă de 215 ha îngrăşată şi 220 ha neîngrăşată, restul suprafeţelor fiind cultivate cu soiuri diferite sau după plante premergătoare diferite.

Tabela 2

Nr. crt.	Doza	Nr. parc.	Luna aplicării	Suprafaţa, ha	Producţia totală, t	Producţia medie kg/ha	Sporul obţinut, kg/ha	%
1.	Suprafaţa neîngrăşată	21	—	844	1 415	1 688	—	100
2.	Îngrăşăminte de bază Superfosfat = 200 kg/ha	8	septembrie	414	807	1 959	261	114
3.	Îngrăşămînt fazial Superfosfat = 150 kg/ha	10	februarie martie	402	807	2 007	319	119
4.	Îngrăşăminte fazial Superfosfat = 100 kg azotat de amoniu = 100 kg	5	februarie martie	270	518	1 918	230	113
5.	Îngrăşămînt fazial Superfosfat = 150 kg/ha Azotat de amoniu = 100 kg	5	februarie martie	230	474	2 061	373	122
6.	Îngrăşămînt fazial + îngrăşămînt de bază Superfosfat = 200 kg/ha + sup. = 200 kg + azotat de amoniu 100 kg	3	septembrie februarie martie	89	175	200	322	122

Tabela 3

Soiul	Planta premergătoare	Îngrăşăminte aplicate kg/ha				Martor nein- grăşat, ha	Producţia obţinută kg/ha		Spor, kg/ha	Spor, %
		Suprafaţa, ha	Fosfatice de bază	Fosfatice faziale	Azotoase faziale		îngrăşat	neîngrăşat		
Bărăgan 77	mazăre	23	—	150	—	25	2 739	2 414	323	13,4
Bărăgan 77	grîu	43	—	100	100	18	1 530	1 281	279	19,3
Linia 301	grîu	42	—	150	100	86	2 537	1 942	595	30,6
Bărăgan 77	grîu	16	200	100	100	20	2 023	1 515	508	33,5
Bărăgan 77	sudan	52	200	100	100	50	2 097	1 454	643	44,2
Triumf	leguminoase	39	200	200	100	21	2 086	1 465	621	43,1

În concluzie, din cele arătate mai sus reiese că administrarea îngrăşămintelor aduce sporuri însemnate atît în producţia propriu-zisă cît şi în rezultatul financiar al gospodăriei, contribuind în mod simţitor la reducerea preţului de cost şi la realizarea beneficiilor. Desigur că din analiza administrării îngrăşămintelor într-un singur an, nu pot să rezulte date precise şi absolut concludente, totuşi aceste date ne dau o orientare justă de modul de aplicare al îngrăşămintelor, cantităţile ce trebuie folosite şi termenul optim de administrare.

Astfel :

1. Sporul de producţie obţinut la ha pe întreaga suprafaţă îngrăşată este de 292 kg, adică 17%, în total 410 t. de grîu.

2. Dozele cele mai indicate şi care au dat rezultatele cele mai bune, în condiţiile anului agricol 1958—1959 sînt :

— Îngrăşămînt de bază superfosfat 200 kg/ha plus îngrăşămînt fazial 100 kg la ha superfosfat şi 100 kg la ha azotat de amoniu.

3. În cazul cînd substanţele chimice nu sînt suficiente pentru îngrăşarea de bază a întregii suprafeţe şi sîntem nevoiţi a aplica numai îngrăşarea fazială, doza care a dat rezultate mai bune este : 150 kg la ha superfosfat şi 100 kg la ha azotat de amoniu.

4. În condiţiile secetoase ale Bărăganului, administrarea îngrăşămintelor faziale efectuată pe îngheţ s-a dovedit eficace, începîndu-se din luna ianuarie şi pînă la 1 martie.

Aceasta întrucît solubilizarea îngrăşămintelor administrate după această dată poate fi periclitată în cazul cînd survine seceta.

5. Administrarea îngrăşămintelor urmează a se face numai cu maşini de împrăştiere sau cu avionul, acesta din urmă dînd rezultate cu totul excepţionale în ceea ce priveşte pulverizarea fină şi împrăştierea uniformă a superfosfatului.

În nici un caz să nu se admită împrăştierea manuală, întrucît efectul îngrăşării este contrar rezultatelor scontate, superfosfatul fiind împrăştiat neuniform şi contribuie la arderea plantelor.

6. Sporurile obţinute din administrarea dozelor complete sînt foarte mari ridicînd producţia cu 33,5%—44,2% adică cu 508—643 kg/ha.

Considerăm că aceste sporuri pot fi şi mai mari în cazul unor precipitaţiuni normale şi tipice pentru stepa Bărăganului.

7. Cîştigul net realizat la ha în urma administrării îngrăşămintelor a fost în cursul anului curent pînă la 54% din cheltuielile planificate la un ha pentru cultura de grîu.

* * *

În obţinerea producţiilor din ce în ce mai mari, administrarea îngrăşămintelor joacă un rol cu totul deosebit şi ca atare facem următoarele propuneri :

1. Să se treacă neîntîrziat la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice granulate, care pot fi folosite cu mult mai uşor şi mai economic.

2. Să se procedeze la planificarea suplimentară a cantităţilor de superfosfat, livrîndu-se gospodăriilor cantităţi mai mari din acest îngrăşămînt valoros, adică cel puţin 300—400 kg la ha pentru toate culturile care reacţionează bine la acest îngrăşămînt.

3. Expedierea îngrăşămintelor să se facă în aşa măsură, încît pentru culturile de toamnă şi în special pentru cultura de grîu, cel puţin 50% din îngrăşămintele fosfatice să se afle în gospodării pînă la data de 1 august, iar pentru îngrăşarea fazială pînă la data de 1 ianuarie.

4. Să se studieze şi să se pună neîntîrziat în practică o maşină de mare randament care ar putea să împrăştie zilnic îngrăşăminte în doze de 200—400 kg la ha pe o suprafaţă de cel puţin 20—30 ha.

5. Maşinile de împrăştiat îngrăşăminte care se găsesc în prezent în fabricaţie trebuie îmbunătăţite sub raportul schimbării aparatului de distribuţie care iarna şi în special pe moină, face ca superfosfatul să devină o pastă.

În lupta continuă pentru obţinerea de recolte crescînde din an în an, administrarea îngrăşămintelor chimice este o armă puternică în mîna specialiştilor şi depinde numai de aceştia ca să elaboreze metoda justă de aplicare, administrarea dozelor raţionale, stabilirea termenelor optime, cum şi aplicarea diferenţiată a îngrăşămintelor la fiecare sol, ca să dea sporuri maxime la culturile adecvate.

FOLOSIREA RAȚIONALĂ A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU FOSFOR ÎN G. A. S. „C. BURCĂ"

Ing. agr. A. Oancea

Referatul prezintă date caracteristice cu privire l utilizarea îngrășămintelor cu fosfor în gospodăria de stat „G. Burcă" din regiunea Constanța.

În condițiile de sol și climă, la această gospodărie, îngrășămintele fosfatice, respectiv superfosfatul se utilizează în cantități de 200—300 kg la ha și anume :

— la cultura grîului de toamnă se folosește 200—250 kg/ha.

— la ogoare între 200—300 kg/ha.

Lucrarea prezintă modul cel mai economic și eficace de administrare a superfosfatului. Administrarea cea mai uniformă se face cu mașina, cu condiția ca superfosfatul să fie uscat pentru a evita aglomerarea.

Colectivul gospodăriei G.A.S. „C. Burcă" și-a propus ca prin experimentare să determine cantitățile optime de îngrășăminte necesare pentru diferite densități de plante. În cazul unei densități de 400—500 plante, în toamnă, producția medie la parcelele îngrășate a fost de 1 910 kg/ha, iar pe cele îngrășate cu 400 kg superfosfat ha a fost de 2 267 kg/ha, ceea ce reprezintă un spor mediu de 357 kg/ha.

Din cercetările făcute reiese că deficiența economică a aplicării îngrășămintelor cu fosfor este legată de doza adminstrată, de rețeta de amestec utilizată, de modul de administrare, de plantă, de starea superfosfatului.

CERCETĂRI ORIGINALE

CONTRIBUȚII LA TEHNOLOGIA TETRACICLINEI

W. Unterman și Const. Chiriac — I.C.C.F.-Iași

Una din căile de izolare a tetraciclinei din lichidul de fermentație se bazează pe proprietățile sale de a forma complecși metalici insolubili în apă.

Datele din literatură în acest domeniu sînt succinte și se referă la tetraciclina obținută prin fermentația unui actinomicet special și nu la fermentația dirijată către tetraciclină a unei tulpini de *Streptomyces aureofaciens*, producătoare de clorteraciclină (aureomicină).

Un brevet german [1] preconizează precipitarea tetraciclinelor cu ioni Fe^{3+} și substanțe tensioactive. Alt brevet [2] folosește în același scop clorura de stronțiu și unele substanțe colorante, de exemplu „Pollar Yellow 5 G". Un brevet englez [3] recomandă precipitarea tetraciclinei cu Ca $(OH)_2$ la *p*H=7,8 urmată de extracția complexului cu apă acidulată, evaporarea în vid și cristalizarea sub formă de clorhidrat. Alte brevete folosesc $CaCl_2$ și „Arouad C" pentru precipitarea tetraciclinei la *p*H=9 [4], sau $CaSO_4$ la *p*H=9,5, urmată de extracția cu butanol a complexului [5]. Printre posibilitățile de extracție a tetraciclinei din soluția nativă, un patent menționează succint precipitarea cu un amestec de $BaCl_2$ și $MgCl_2$ la *p*H=9 [6]. Doskocil indică posibilitatea precipitării tetraciclinei cu Mg și săuri cvaternare de amoniu [7].

Partea experimentală

Încercările de reproducere a datelor din literatură nu au dat rezultate satisfăcătoare. Din aceste motive am axat cercetările noastre atît pe linia precipitării tetraciclinei sub formă de complex calcic, ca și în cazul clortetraciclinei [8], cît și în direcția aplicării recomandărilor privind precipitarea oxitetraciclinei (teramicinei) din soluția nativă, cu ajutorul ionilor metalici bivalenți, la *p*H=8,5 [9].

Din experiențele efectuate a rezultat că tetraciclina obținută prin biosinteză dirijată, spre deosebire de clortetraciclină — care poate fi izolată sub formă de diferiți complecși [10, 11] — complexează preferențial cu ionii de Ba^{2+} în mediu alcalin. Din aceste motive, încercările de a izola tetraciclina sub formă de complecși cu ionii de Ca^{2+}, Mg^{20} nu au dat rezultate pozitive.

Datorită complexării preferențiale a tetraciciclinei cu ionii de Ba^{2+}, a fost necesar a îndepărta în prealabil calciul din soluția nativă, la fel ca și în cazul extracției cu solvenți, [12]. Întrucît calciul nu este îndepărtat în mod cantitativ, în realitate se formează un complex mixt, Ba — Ca — tetraciclină, fapt confirmat de analiza chimică a complexului și a produșilor intermediari extrași din complex.

Precipitarea tetraciclinei se face în prezența unei concentrații corespunzătoare de ioni de Ba^{2+}, în mediu alcalin, la diferite valori de *p*H, în funcție de conținutul de antibiotic din soluția nativă. Randamentul complexării este de circa 78 % (tabela 1).

Ridicarea excesivă a *p*H-ului, în scopul de a micșora pierderile de antibiotic din apele mume, are drept rezultat obținerea unui complex cu un conținut scăzut de antibiotic (crește cantitatea de balast mineral), cît și creșterea pierderilor datorite inactivării tetraciclinei.

Tabela 1

REZULTATELE PRECIPITĂRII SUB FORMĂ DE COMPLEX A TETRACICLINEI

Nr. crt.	Soluţie nativă		Concentraţia apei mume U. I./ml	Complex obţinut		Randament, %
	Volum, l	Concentraţie, U. I./ml		Greutate, g	Concentraţie, U. I./mg	
1	120	1 280	70	508	230	76
2	92	1 900	70	480	285	79
3	100	2 000	100	502	305	77
4	75	2 300	50	345	410	81.9

Precipitarea tetraciclinei cu ionii de Ba^{2+} se foloseşte şi la recuperarea antibioticului din apele mume ale fazelor intermediare.

Complexul se prezintă sub forma unei pulberi amorfe galben-cenuşii, insolubilă în apă, solubilă în acizi diluaţi, parţial solubilă în solvenţi organici. Solubilitatea în metanol şi alcool etilic creşte prin adăugare de $CaCl_2$.

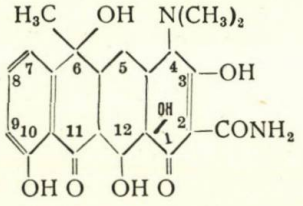
Conţinutul de tetraciclină din complexul uscat la 40—50°C şi 600 mm col. Hg, cu o umiditate maximă de 10%, variază între 230 şi 410 U.I./mg, fiind — ca şi randamentul — funcţie de concentraţia de antibiotic din soluţia nativă şi de condiţiile de lucru (*p*H, viteza şi durata de agitare, regimul uscării etc.)

Soluţia nativă rezultată în procesul de biosinteză conţine pe lîngă tetraciclină şi 6—20% clortetraciclină. Prin operaţia de complexare, procesul de clortetraciclină scade cu 5—15%, ca urmare a inactivării sale în mediul alcalin, în care tetraciclina este mai stabilă. Procentul de tetraciclină a fost determinat după o metodă stabilită anterior [13].

Sub formă de complex, tetraciclina este foarte stabilă. Astfel, tetraliclina extrasă din complexul păstrat timp de peste un an şi-a păstrat activitatea biologică.

Procedeul de complexare a tetraciclinei a fost verificat atît pe scară de laborator şi pilot, cît şi în cadrul unei şarje industriale experimentale.

În privinţa structurii complexului, literatura susţine formarea complecşilor metalici ca urmare a unor fenomene de chelatare. Într-adevăr, caracterul polar şi polifuncţional al moleculei de tetraciclină explică tendinţa sa de complexare cu ionii metalici. Studiind diferiţi chelaţi metalici ai tetraciclinei pure, Sakaguchi şi colaboratorii [14] menţionează că chelatarea angajează sistemul enolic C_{10}—C_{11} sau, mai curînd, sistemul C_{11}—C_{12} în cazul toriului, iar în cazul zirconiului, sistemul C_{12}—C_1, pe lîngă C_{10}—C_{11}.



În cazul complecşilor metalici ai tetraciclinelor din soluţiile native, este mult mai greu a defini structura lor. Acest lucru se datoreşte pe de o parte, prezenţei în soluţia nativă a unor produşi secundari de biosinteză, capabili ei înşişi să complexeze, iar pe de altă parte prezenţei simultane a mai multor specii de ioni metalici.

Structura complecşilor care se formează depinde, desigur şi de condiţiile de lucru, de concentraţia ionilor metalici preexistenţi şi introduşi ulterior, de *p*H etc. Probabil că în prezenţa unui exces de ioni metalici se formează un amestec de complecşi aflaţi în echilibru.

Studiul structurii complecşilor metalici ai tetraciclinei izolaţi din soluţia nativă, constituie un obiectiv de viitor al preocupărilor noastre.

Din complex, tetraciclina se obţine sub formă de bază sau clorhidrat cu puritate înaltă, printr-un procedeu simplu, care a făcut obiectul unei cereri de brevetare [15].

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Pharmaz. Ind. 1957, 4, 157.
2. * * *, Brevet spaniol nr. 218621/15.12.1954; C.A. 50, 1956, 5400.
3. * * *, Brit. 775139/22.05.1957; C.A. 51, 1957, 13326 h.
4. * * *, Brit. 775916/15.07.1957; C.A. 17112 e.
5. * * *, U.S. 2847471/12 08.1958; C.A. 52, 1958, 20923 d.
6. * * *, Brit. 787895/18.12.1957; C.A. 52, 1958, 11366 a.
7. Doskocil J., Collection Czechoslov. Chem. Commun., vol. *21*, 1958, 1513-20.
8. Sobiczewski W. şi a., Med. Dosw. i Mikrobiol., *XI*, 1951, 1, 71—75.
9. Elkina E. I., Noile antibiotice din actinomycete. — După stenograma lecţiei — Moscova 1951.
10. Elkina E. I., şi a., Mediţinskaia promîşlennosti, SSSR 1957, 11,6.
11. Unterman W., Toma R., Revista de Chimie, nr. 2, 1959, p. 103—104.
12. Nistor I., Unterman W., Chiriac C., Sauciuc Al., Contribuţii la tehnologia tetraciclinei. Nota I-a (în curs de publicare).
13. * * *, Revista de Chimie, nr. 6, 1958, p. 339—341.
14. Sakaguchi T. ş.a., Pharm. Bull. vol. *6*, 1958, 1, p. 1—9.
15. Sauciuc Al., Nistor T., Unterman W., Chiriac C., Niţescu S., cerere de brevet R.P.R., nr. 42538/25.02.1959.

În dorința de a contribui la lărgirea orizontului tehnico-științific al tinerilor ingineri care pășesc în activitatea practică din uzinele și fabricile chimice, Redacția Revistei de Chimie inițiază rubrica „Tînărul inginer" în care se vor dezbate, într-o formă accesibilă, problemele economice ale întreprinderilor legate de rentabilitate, productivitate, preț de cost, indici tehnico-economici, consumuri specifice etc.

Pentru ridicarea continuă a cunoștințelor primite și punerea la îndemîna tinerelor cadre inginerești a unor serii de date legate de progresul tehnologiei chimice și de introducerea tehnicii moderne în industria chimică, în această rubrică se vor prezenta procedee moderne, utilaje și aparate noi, metode moderne de analiză.

De asemenea, rubrica noastră va publica inovații și invenții realizate de tinerii ingineri, inițiative deosebite la locul de muncă, studii și cercetări cu aplicații practice. Materialele și sugestiile privitoare la tematica acestei rubrici se vor trimite redacției cu mențiunea „pentru rubrica Tînărului Inginer".

CALCULUL TEHNOLOGIC AL COLOANELOR SCHIMBĂTOARE DE IONI

S. Apostolache

La proiectarea instalațiilor pentru dedurizarea apei, un ghid prețios îl constituie prospectul tehnic ce însoțește fiecare material schimbător de ioni. Totuși, acesta nu este suficient, ci totodată este necesar ca proiectarea coloanelor schimbătoare de ioni să fie precedată de încercări de laborator, pentru a stabili parametrii tehnologici optimi.

Schimbul de ioni este o reacție în echilibru, ce are loc într-un mediu fluid și este caracterizat prin viteza de reacție, care este funcție de natura schimbătorului de ioni, de natura ionilor și concentrația lor din soluție, care determină *timpul de retenție.*

În coloanele schimbătoare de ioni există o anumită relație între înălțimea stratului de schimbător, viteza de curgere a soluției prin stratul respectiv și timpul de retenție:

$$\frac{H}{v} = t \qquad (1)$$

în care:

H este înălțimea stratului schimbător (m);
v — viteza de curgere a soluției (m/h);
t — timpul de retenție.

De aci rezultă că timpul de retenție t, cu cît este mai mare, cu atît viteza de reacție este mai mică.

Formula de mai sus (1) stă la baza calculului tehnologic al coloanelor schimbătoare de ioni, rămînînd ca în fază de laborator să se determine timpul de retenție optim.

Exemple de determinări practice

A. *Dedurizări pe Wofatit* F — *cationit*

a) De exemplu, dacă timpul de retenție în coloană este de 0,5 min, să aflăm viteza de curgere a soluției, pentru cazul în care $H =$ 1,6 cm.

Aplicînd formula (1) și calculînd în minute avem:

$$60.\ H = 0{,}5\ v$$

$$v = \frac{60 \times 1{,}6}{0{,}5} = 192 \text{ cm/h} = \frac{192}{60} = 3{,}2 \text{ cm/min.}$$

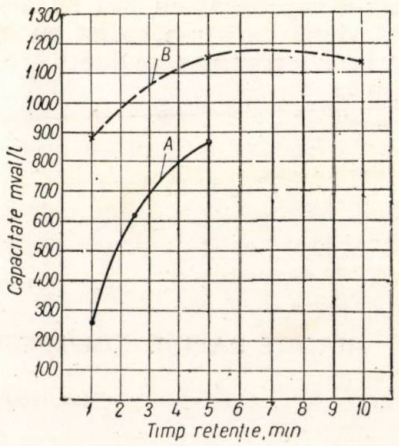
Experimentînd pe o coloană cu diametrul de 1,6 cm, suprafața secționată fiind 2 cm², debitul soluției va fi de 2 cm² × 3,2 cm/min = 6,4 cm³/min.

Volumul de Wofatit F = 1,6 cm × 2 cm² = 3,2 cm³.

Coloana s-a regenerat cu saramură 10% în cantitate de 10 cm³ și s-a spălat cu apă distilată, controlîndu-se duritatea și clorul, pînă ce acestea s-au îndepărtat total. Duritatea s-a determinat prin metoda complexometrică.

S-a dedurizat o apă filtrată, limpede, care avea următoarea compoziție chimică:

alc. p = 0,35 mval/l;
alc. m = 0,60 mval/l;
Cl = 0,60 mval/l;
Dt = 5,04°d



Diagramele capacității în funcție de timpul de retenție: A — dedurizare cu Wofatit F; B — dezalcalinizare cu Wofatit AZ.

și s-au scos probe a cîte 100 ml, la care s-a determinat duritatea totală reziduală. Temperatura apei a fost de 20°C. S-au obținut următoarele rezultate:

Proba	Duritatea	Proba	Duritatea
1	0,96°	9	1,12°
2	0,98°	10	1,65°
3	0,84°	11	2,55°
4	0,62°	12	2,55°
5	0,62°	13	2,55°
6	0,62°	14	2,55°
7	0,78°	15	2,80°
8	0,90°		

Se constată deci, că la un timp de retenție de 0,5 min, nu se obține o apă dedurizată complet, ci rămîne o duritate reziduală medie

de 0,8° *d* (pentru probele 1—8), adică circa 16% din duritatea inițală.

Capacitatea dinamică a Wofatitului F în aceste condiții de lucru este :

$$\frac{(5{,}04°d - 0{,}8°d) \cdot 0{,}8\,l}{2{,}8\,°d/\text{mval.}\ 3{,}2\ \text{ml}} = 0{,}378\ \text{mval/ml} = 378\ \text{mval/l};$$

b) Dacă timpul de retenție este de 1 min, făcînd aceleași calcule și încercări, se obține o apă dedurizată complet, capacitatea Wofatitului F în aceste condiții fiind de 259 mval/l.

c) Dacă timpul de retenție este de 2,5 min, se obține o apă dedurizată complet, în care caz capacitatea Wofatitului F este de 620 mval/l.

d) Cînd timpul de retenție este de 5 min, se obține o apă complet dedurizată, capacitatea Wofatitului F fiind de 867 mval/l.

B. *Dezalcalinizări pe Wofatit* AZ — *cationit*

a) Dacă timpul de retenție în coloană este de 1 min, iar $H = 23$ cm, viteza de curgere a soluției este :

$$v = 60 \times 23 = 1\,380\ \text{cm/h} = \frac{1\,380}{60} = 23\ \text{cm/min}.$$

S-a lucrat cu o coloană avînd diametrul de 1,6 cm, suprafața circulară fiind de circa 2 cm^2.

Debitul soluției = 2 cm × 23 cm/min = 46 ml/min.

Volumul de Wofatit AZ = 46 cm^3.

Coloana s-a regenerat cu 200 ml acid clorhidric 10%, după care s-a spălat cu apă distilată pînă la îndepărtarea acidității.

S-a dezalcalinizat o soluție alcalină, care avea următoarea compoziție :

alc. p = 29 mval/l
alc. m = 33 mval/l

și s-au scos probe a cîte 100 ml, la care s-a determinat alcalinitatea p (indicator fenolftaleină). Temperatura soluției a fost 22°C. Abia la a 15-a probă s-a găsit mval/l = 0,2 și la proba a 16-a mval/l = 1,5.

Așadar, cînd timpul de retenție este de 1 min, se obține o apă complet dezalcalinizată, capacitatea Wofatitului AZ fiind de 882 mval/l.

b) Dacă timpul de retenție este de 5 min, se obține o apă complet dezalcalinizată, iar capacitatea Wofatitului AZ este de 1 156 mval/l.

c) Dacă timpul de retenție este de 10 min, se obține o apă complet dezalcalinizată, iar capacitatea Wofatitului AZ este de 1 135 mval/l.

Concluzii

Rezultatele obținute în determinările de mai sus s-au reprezentat în fig. 1, unde sînt redate diagramele capacității de schimb de ioni în funcție de timpul de retenție.

Aceste determinări le considerăm utile proiectantului care trebuie să calculeze tehnologic coloanele schimbătoare de ioni putînd da indicații tehnice și rezolvări practice cît mai economice.

* mval/l = mmol/l

LABORATOR

METODE RAPIDE COMPLEXOMETRICE DE DOZARE A BARIULUI ȘI SULFAȚILOR

Ing. I. Drăgușin
Institutul de Cercetări Foraj-Extracție, Cîmpina

Înlocuirea metodei clasice gravimetrice de dozare a bariului și sulfaților prin metode rapide complexometrice a constituit o preocupare importantă în chimia analitică. În literatură sînt descrise o varietate de metode complexometrice ce utilizează ca indicatori α -naftolftaleină [1], ftaleinocomplexon [2, 3], negru eriocrom T [2] sau amestec de rodizonat de sodiu și negru eriocrom T [4]. O metodă simplă și interesantă se bazează pe dizolvarea precipitatelor de sulfat de bariu în soluții amoniacale de complexon III și titrarea excesului de complexon cu sulfat de zinc, clorură de magneziu sau clorură de bariu, în prezență de negru eriocrom T sau potențiometric [2, 5, 6, 7].

Experimentîndu-se metodele de mai sus s-au obținut rezultate bune utilizînd ca indicatori rodizonat de sodiu și ftaleincomplexon, celelalte metode fiind mai dificile și mai puțin precise.

În cadrul acestei lucrări s-a utilizat ca indicator de bază rodizonatul de sodiu, iar pentru sensibilizarea virajului, un colorant complimentar albastruclar la *p*H-ul de lucru. Dintre coloranții albaștri încercați, cele mai bune rezultate s-au obținut cu alkaliblau. Înlocuirea negrului de eriocrom T cu alkaliblau constituie o modificare a metodei Laszlo-Füsti-Molnar [4] și prezintă avantajul că la titrarea complexometrică a bariului se obțin viraje nete datorită contrastului culorilor complimentare de la violet la verde. În aceleași condiții se poate efectua titrarea bariului în prezența calciului și magneziului [8], obținîndu-se global suma Ca + Mg + Ba, lucru ce nu este posibil în caz că se utilizează negru de eriocrom T, deoarece acesta virează de la albastru la roșu, chiar în prezență de urme de magneziu.

Metoda de dizolvare a precipitatelor de sulfat de bariu a fost modificată înlocuindu-se soluțiile amoniacale de complexon III cu complexon tetrasodic (sare tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic). Datorită acestui fapt, dizolvarea se produce cu ușurință, atmosfera de laborator nu este încărcată inutil cu amoniac, iar *p*H-ul necesar titrării se poate aduce la valoarea optimă prin simpla adăugare de soluție tampon, deoarece în soluție nu avem amoniac care ar trebui eliminat prin fierbere prelungită.

La titrarea excesului de complexon se întrebuinţează acelaşi amestec indicator, efectuarea lucrării făcîndu-se printr-un sistem aparte, bazat pe mascarea ionului SO_4^{2-} cu acid etilendiaminotetraacetic.

Reactivi întrebuinţaţi

Soluţia de complexon tetrasodic *n*/10 (Sarea tetrasodică a acidului etilendiaminotetraacetic). Se dizolvă în apă distilată 18,6126 g complexon III şi 3,8—3,9 g NaOH pastile, într-un balon cotat de 1 000 cm^3 şi se aduce la semn. Factorul se stabileşte faţă de o soluţie etalon de clorură de bariu.

Suspensie de rodizonat de sodiu. Aproximativ 20 mg rodizonat de sodiu se agită cu 2—3 cm^3 apă distilată. Se vor prepara zilnic soluţii proaspete.

Soluţie de alkaliblau 1%. Se prepară o soluţie de aproximativ 1% alkaliblau în apă.

Soluţie tampon (pH $\simeq$ 9,5). Se prepară o soluţie din 2 g clorură de amoniu, 25 cm^3 soluţie amoniac 25% şi se aduce la un volum de 200 cm^3.

I. Dozarea bariului şi sulfaţilor în soluţii ce nu conţin alţi ioni complexabili.

Principiul metodei. Soluţiile neutre sau slab acide ce conţin ionul Ba^{2+}, aduse la pH optim, sînt titrate cu soluţii etalon de complexon tetrasodic în prezenţă de rodizonat de sodiu şi alkaliblau. La punctele de echivalenţă, culoarea soluţiei virează de la violet la verde, datorită trecerii cantitative a ionului Ba^{2+} în sare complexă, solubilă şi stabilă :

$$Na_4Y + Ba^{2+} \longrightarrow Na_2BaY + 2Na^+$$

Din soluţiile în care se dozează bariul, trebuie să lipsească alţi ioni complexabili.

Sulfaţii se dozează indirect adăugînd în exces o cantitate cunoscută de clorură de bariu şi titrînd în modul descris mai sus, fără a separa suspensia de sulfatul de bariu.

Modul de lucru. În soluţia neutră sau slab acidă ce conţine ionul Ba^{2+}, adusă la un volum de aproximativ 100 cm^3, se adaugă la rece cîteva picături de suspensie de rodizonat de sodiu obţinîndu-se o coloraţie roz, caracteristică. Se adaugă 3 cm^3 soluţie tampon şi cîteva picături din soluţia de alkaliblau, pînă la coloraţia violet-albăstrui, după care se titrează cu complexon tetrasodic *n*/10, obţinîndu-se un viraj net în verde-clar. Culoarea verde se poate obţine în diferite nuanţe, în funcţie de raportul între cei doi coloranţi.

Exemplul a fost dat pentru dozarea unei cantităţi relativ mari de bariu în soluţie.

Pentru cantităţi mai mici se lucrează la volume mai mici şi cu soluţii de complexon diluate.

Calcul :

$Ba^{2+} = A$. 0,006868 g în proba titrată în care : A este numărul de cm^3 complexon tetrasodic *n*/10 folosiţi la titrare ;

1 cm^3 complexon *n*/10 = 0,006868 g Ba^{2+}.

Pentru dozarea sulfaţilor se adaugă în exces clorură de bariu *n*/10, se fierbe 2—3 min şi după răcire se titrează excesul de bariu.

Calcul :

$SO_4^{2-} = (B - A)$. 0,0048033 g în proba titrată în care :

A este numărul de cm^3 complexon tetrasodic *n*/10 folosiţi la titrare ;

B — numărul de cm^3 clorură de bariu *n*/10 adăugat;

1 cm^3 complexon *n*/10 = 0,0048033 g SO_4^{2-}.

În tabelele 1 şi 2 se dau rezultatele obţinute la dozarea bariului şi sulfaţilor din reactivi chimic-puri.

Metoda şi-a găsit o largă aplicare la dozarea rapidă şi precisă a conţinutului în sulfat de bariu din minereurile de baritină după o schemă simplificată, ce permite efectuarea determinării în 4—5 ore în loc de 4 zile cît necesită metoda gravimetrică [8].

Tabela 1

DOZAREA IONULUI BA^{2+} ÎN SOLUŢII DE CLORURĂ DE BARIU

Nr. probei	Conţinut în Ba^{2+} în proba de analizat, g		
	Existent, g	Dozat complexometric, g	Eroare, %
1	0,00685	0,00690	+ 0,58
2	0,01373	0,01375	—
3	0,01373	0,01358	— 1,09
4	0,02747	0,02764	+ 0,63
5	0,03434	0,03448	+ 0,42
6	0,03434	0,03452	+ 0,53
7	0,06868	0,06868	—
8	0,06868	0,06882	+ 0,22
9	0,10302	0,10302	—
10	0,10302	0,10302	—
11	0,13736	0,13701	— 0,25
12	0,17170	0,17184	+ 0,08

Tabela 2

DOZAREA IONULUI SO_4^{2-} ÎN SOLUŢII DE SULFAT DE POTASIU

Nr. probei	Conţinut în SO_4^{2-} în proba de analizat, g		
	Existent, g	Dozat complexometric, g	Eroare, %
1	0 00480	0,00470	— 2,20
2	0,00480	0,00474	— 1,25
3	0.00960	0,00960	—
4	0,00960	0,00968	+ 0,83
5	0,01441	0,01431	— 0,70
6	0,02401	0,02411	+ 0,42
7	0,02401	0,02414	+ 0,58
8	0,03842	0,03866	+ 0,62
9	0,04805	0,04803	—
10	0,04803	0,04818	+ 0,15

II. Dozarea bariului şi sulfaţilor prin dizolvarea precipitatelor de sulfat de bariu.

Principiul metodei. Precipitatele proaspete de sulfat de bariu, obţinute din soluţii ce conţin bariu sau sulfaţi, se dizolvă adăugînd în exces o cantitate cunoscută de soluţie de complexon tetrasodic. Cantitatea de sulfat de bariu dizolvată, respectiv conţinutul probei în Ba^{2+} sau SO_4^{2-}, se determină indirect prin titrarea excesului din complexon cu o soluţie etalon de clorură de bariu, în prezenţă de rodizonat de sodiu şi alkaliblau.

Spre deosebire de cazul titrării directe a bariului descrise mai sus, în care transformarea rodizonatului de bariu în rodizonat de sodiu se face net la punctul de echivalenţă, transformarea rodizonatului de sodiu în rodizonat de bariu se face destul de lent şi numai după ce concentraţia ionilor Ba^{2+} din soluţie a depăşit o anumită limită. Pentru aceste motive se adaugă clorura de bariu în exces şi se retitrează apoi ionii Ba^{2+} cu complexon tetrasodic.

Conform reacţiei de complexare a bariului, prin solvirea sulfatului de bariu s-ar forma complexonat de bariu, solubil şi stabil şi sulfat de sodiu :

$$Na_4Y + BaSO_4 \qquad Na_2BaY + Na_2SO_4,$$

iar după titrarea excesului de complexon, la adăugarea în exces a clorurii de bariu, ar urma să precipite sulfat de bariu. Practic acest lucru nu se întîmplă, soluţia rămînînd perfect clară, fenomen ce permite titrarea cu rezultate precise în modul expus.

Acest fenomen de mascare a ionului SO_4^{2-}, datorit probabil legării complexe a ionilor Ba^{2+} şi SO_4^{2-} cu acidul etilendiaminotetraacetic se poate utiliza şi la dozarea sulfaţilor existenţi în soluţie, în prezenţa metalelor alcalino-pămîntoase, după cum se va arăta detaliat într-o lucrare viitoare.

Titrarea excesului de complexon se poate face şi în prezenţă de ftaleinocomplexon (metalftaleină) în

mediu amoniacal, culoarea soluției virînd la punctul de echivalență de la roz la violet.

Modul de lucru. Ionii Ba^{2+} sau SO_4^{2-} existenți în soluție precipită sub formă de sulfat de bariu și se lasă în repaus 1—2 ore. Se filtrează sub vid slab prin creuzete filtrante Gooch dese (10 G_4) și se spală cu apă fierbinte. Creuzetul ce conține precipitatul se introduce într-un flacon conic cu gît larg, se adaugă apă fierbinte și un exces de complexon tetrasodic $n/10$, aproximativ dublu față de cantitatea apreciată de precipitat. Se încălzește aproape de fierbere, agitînd continuu cîteva minute, în care timp soluția devine perfect clară. În timpul dizolvării se antrenează precipitatul fin ce aderă la pereți, prin spălare cu apă fierbinte. După răcirea soluției la temperatura camerei se adaugă o picătură de suspensie de rodizonat de sodiu, 2—3 cm^3 soluție tampon și apoi se picură — agitînd continuu — clorura de bariu $n/10$ pînă ce culoarea soluției din flacon se schimbă din galben-clar în slab portocaliu și apoi se adaugă încă 1—2 cm^3. Se completează cu încă 2—3 picături de suspensie de rodizonat de sodiu și apoi alkaliblau pînă la coloratia violet-albăstrui, după care se retitrează excesul de bariu cu complexon tetrasodic, pînă la schimbarea netă a culorii în verde-clar.

Calcul :

$BaSO_4$ = $(A—B)$. 0,0116713 g în proba titrată în care :

A este numărul total de cm^3 complexon tetrasodic $n/10$ folosiți la dizolvare și titrare ;

B — numărul de cm^3 clorură de bariu $n/10$ adăugată ;

1 cm^3 complexon tetrasodic $n/10$ = 0,0116713 g $BaSO_4$.

În tabelele 3, 4 și 5 se dau rezultatele obținute pe substanțe chimic-pure și pe diferite probe tehnice.

Concluzii

Metodele complexometrice pentru dozarea bariului și sulfaților prezentate în lucrarea de față sînt simple și rapide, rezultatele obținute fiind precise și reproductibile, după cum reiese din tabele. Scurtarea timpului de lucru și reducerea consumului de reactivi și aparatură duc la micșorarea substanțială a prețului de cost.

Metodele pot fi aplicate la dozarea bariului și sulfaților din reactivi chimici, ape potabile și industriale, minereuri de baritină sau derivați ai sulfatului, precum și o serie de produse industriale, înlocuind cu succes metoda clasică — gravimetrică — precisă dar de lungă durată.

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DIZOLVAREA SULFATULUI DE BARIU CHIMIC PUR

Nr. probei	Conținut în $BaSO_4$ în probă, g		
	Existent, g	Dozat complexometric, g	Eroare, %
1	0,00121	0,00131	+ 8,26
2	0,00243	0,00258	+ 6,18
3	0,00608	0,00593	— 2,47
4	0,00608	0,00611	+ 0,49
5	0,01216	0,12020	— 1,15
6	0,01216	0,01199	— 1,40
7	0,0 432	0,02460	+ 1,09
8	0,04864	0,04873	+ 0,18
9	0,06080	0,06047	— 0,54
10	0,10000	0,10026	+ 0,25
11	0,15000	0,15071	+ 0,47
12	0,15000	0.14946	— 0,36
13	0,17950	0,17914	— 0,20
14	1,07950	0,18003	+ 0,29
15	0,20000	0,20039	+ 0.19
16	0,20000	0,19952	— 0,24
17	0,30000	0,29972	— 0,09

În această lucrare se prezintă ca element nou posibilitatea de mascare a ionului SO_4^{2-} cu ajutorul acidului etilendiaminotetraacetic astfel încît prin adăugarea de ioni Ba^{2+} în exces nu se produce precipitarea sulfatului de bariu.

Tabela 4

DETERMINAREA CONȚINUTULUI ÎN SO_4^{2-} DIN K_2SO_4 CHIMIC PUR

Nr. probei	Conținut în SO_4^{2-} în probă, g		
	Existent, g	Dozat complexometric, g	Eroare, %
1	0,00096	0,00099	+ 3,12
2	0,00240	0,00245	+ 2,08
3	0,00480	0,00485	+ 1,03
4	0,00480	0,00480	—
5	0,00960	0,00948	— 1,25
6	0,01441	0,01440	— 0,07
7	0 02402	0,02419	+ 0,71
8	0,02882	0.28850	+ 0,10
9	0,04803	0,04813	+ 0,21
10	0,04803	0,04797	— 0,12

Tabela 5

DOZAREA IONILOR Ba^{2+} ȘI SO_4^{2-} DIN DIFERITE SUBSTANȚE

Nr. probei	Proba de analizat	Compo-nent dozat	Rezultatul analizei		
			Unitatea de măsură	Metoda gravimetrică	Metoda complexometrică
1	Minereu de baritină	$CaSO_4$	%	0,53	0,51
2	Minereu de baritină	$BaSO_4$	%	58,94	59,11
3	Hexametafosfat de sodiu	Na_2SO_4	%	2,14	2,22
4	Apă de zăcămînt petrolifer	SO_4^{2-}	mg/l	28,68	30,02
5	Apă de zăcămînt petrolifer	SO_4^{2-}	mg/l	38,72	38,03
6	Apă industrială	SO_4^{2-}	mg/l	34,52	33,86
7	Filtrat din fluid de foraj	SO_4^{2-}	g/l	0,326	0,329

Lucrare executată în cadrul Institutului de Cercetări Foraj-Extracție, Cîmpina, Secția Studii și Cercetări Speciale Chimie, în iunie-octombrie 1958.

BIBLIOGRAFIE

1. Casini A., Annali de Chimica, *46*, 1956, p. 697—702.
2. Schwarzenbach G., Die komplexometrische Titration, Stuttgart, 1956.
3. Pribil R., Komplexometrie, Chemapol Tsechoslovakia, 1955.
4. Laszlo L. și Füsti-Molnar S., Magyar Kemiai Folyoirat, 1, 1958, p. 29—30.
5. Schuhknecht W. și Schinkel H., C. Zentralblatt, *43*, 1958, p. 12201.
6. Mukai K. și Goto K., Bull. Signaletique, *XIX*, 7—8, 1958, Art. 19 — 57909.
7. Poliak L., Jurn. analit. him. 12, (2), 1957, p. 224—229.
8. Drăgușin I., Metodă rapidă de dozarea sulfatului de bariu din baritină. I.D.T. Fișe S.E. nr. 5856/1959 (Foraj, extracție și prelucrarea țițeiului nr. 14/1959).

DOZAREA CLORTETRACICLINEI ŞI BROMTETRACICLINEI ÎN TETRACICLINĂ OBŢINUTĂ PE CALE FERMENTATIVĂ

Microdozarea colorimetrică simultană a clorului şi bromului

A. Sauciuc

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice Iaşi

Pentru dozarea cantităţilor mici de clor şi bromtetraciclină, care impurifică tetraciclina obţinută prin fermentaţie, s-a impus stabilirea unei micrometode de separare analitică a bromului şi clorului, simplă ca operaţie şi puţin pretenţioasă ca aparatură.

Pentru dezagregare şi mineralizare s-a efectuat oxidarea cu amestec sulfocromic [1], iar halogenii liberi s-au reţinut în apă oxigenată [1, 2].

Pentru separarea bromurilor de cloruri s-a studiat oxidarea selectivă a Br^- cu bioxid de plumb [3].

Pentru microdeterminarea clorului şi bromului s-a ales o metodă colorimetrică deosebit de sensibilă (0,25—0,5 γ) propusă în ultimii ani de diferiţi autori.

Metoda are la bază reacţia de deplasare a ionului sulfocianic din sulfocianura mercurică de către ionul clor, concentraţia ionului SCN^- eliberat fiind determinată colorimetric cu Fe^{3+} prezent în mediul de reacţie.

$$2Cl^- + Hg(SCN)_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow HgCl_2 + 2Fe(SCN)^{2+}$$

Propusă iniţial pentru dozarea clorurilor în ape, metoda este folosită şi pentru determinarea clorului în titan, în produse petrolifere [4] sau în alte substanţe organice. De asemenea, este folosită pentru dozarea bromului în substanţe organice.

Partea experimentală

Încercări preliminare

S-a îmbunătăţit dezagregarea substanţei organice prin utilizarea unui amestec oxidant corespunzător. Acest procedeu exclude posibilitatea obţinerii de valori mai mari pe seama halogenilor eventual conţinuţi ca impurităţi în reactivi.

Efectuînd şase analize pe un singur produs, variind cantităţile de substanţă pe probă între 5 şi 25 mg, s-au obţinut pentru clor valorile următoare (în %):

1,07 ; 1,05 ; 1,09 ; 1,06 ; 1,05 ; 1,09.

Abaterile faţă de valoarea medie sînt de ± 2%. În acest fel s-a stabilit că 3 ml soluţie oxidantă sînt suficienţi pentru dezagregarea a 25 mg tetraciclină.

Urmînd prescripţiile lui Chapman şi Sherwood (încălzire 25 min la 75—80° C, la o aciditate de 0,2 *n*) s-au constatat pierderi de clor pînă la 20%, s-au căutat condiţii de lucru care să asigure îndepărtarea completă a bromului, fără pierderi de clor.

O serie de probe efectuate pe soluţii de clorură, bromură şi amestec au permis stabilirea condiţiilor de lucru (aciditate, temperatură, durata încălzirii, volumul soluţiei). Astfel, pentru un volum al probei de 10 ml, conţinînd 5—100 γ Cl^- şi pînă la 200 γ Br^-, într-un pahar de 50 ml, este potrivită o aciditate de 0,06—0,07 *n* şi o încălzire timp de 10 min, pe baie de apă în fierbere. Mărirea acidităţii sau prelungirea timpului de încălzire duc la pierderi de clor.

Îndepărtarea bromului prin oxidare în condiţiile arătate este satisfăcătoare, obţinîndu-se în şase probe, conţinînd iniţial cîte 200 γ Br^-, următoarele valori (γ Br^-):

0,00; 0,25; 0,00; 0,50; 0,00; 0,00.

Rezultatele dozării clorului sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

REZULTATELE DOZĂRII CLORULUI DUPĂ OXIDARE

Conţinut, γ	Valori găsite după oxidare			
	A	*B*	*C*	*D*
5	9,5 ; 10,1	—	—	5,0 ; 5,5
10	19,1 ; 20	—	—	—
20	9,75 ; 40,25	—	—	19,5 ; 21
40	—	—	—	—
50	—	49,5 ; 50,5	50 ; 49,5	48,5 ; 49,4
80	97,3 ; 99,5	—	79,5 ; 78,7	77,8
100	98,2 ; 99,5	—	—	97

Notă: *A* — soluţie de Cl^-
B — Clor în prezenţă de H_2O_2
C — Cl^- în prezenţă de 100 γ Br^-
D — Cl^- în prezenţă de H_2O_2 şi 100 γ Br^-

Întrucît în experienţe anterioare s-a stabilit că după descompunerea apei oxigenate în exces, cu bioxid de plumb, are loc o pierdere de clor, rezultatele fiind mai mici cu 12—22%, în probele din tabela 1, coloanele B şi D, s-a folosit pentru descompunerea apei oxigenate, bioxid de mangan în mediu slab alcalin.

S-au stabilit concentraţiile reactivilor de culoare, pe baza a numeroase probe efectuate, dovedindu-se mai practic să se lucreze cu concentraţii aproximativ duble decît cele din literatură.

Curbele etalon au fost trasate folosind soluţii conţinînd 20 γ Cl^-/ml şi respectiv 40 γ Br^-/ml, preparate din clorură de sodiu şi bromură de potasiu pure, pentru intervalul 0—100 γ Cl^- şi 0—175 γ Br^- [2] în concordanţă cu rezultatele lui Večeřa; numai curba pentru brom este rectilinie (fig. 1).

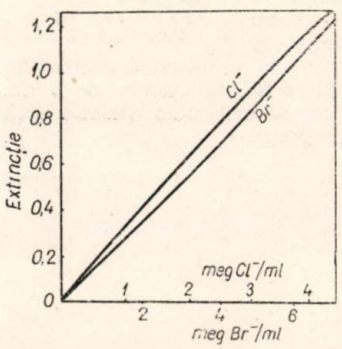


Fig. 1. Curbe de etalonare; fotometrul Pulfrich; filtrul S47; cuva 5 cm; temperatura 20 ± 1°C.

S-a stabilit, pe baza datelor de mai sus, următoarea schemă de lucru pentru determinarea clorului şi bromului în tetraciclină:

a) mineralizarea halogenilor şi absorbţia acestora în apă oxigenată;

b) descompunerea apei oxigenate în exces şi oxidarea Br^- într-o parte din soluţia absorbantă;

c) dozarea separată a ionului clor şi a amestecului de halogeni.

După această schemă, cu tehnica descrisă detaliat în continuare, s-au făcut determinări de clor şi brom la două probe de tetraciclină, rezultatele fiind prezentate în tabela 2.

Tehnica de lucru

Reactivi şi aparatură

1. Soluţie standard de clorură conţinînd 15—20 γ Cl^-/ml.

2. Soluţie standard de bromură, conţinînd 30—40 γ Br^-/ml.

Tabela 2

DETERMINAREA CLORULUI ŞI BROMULUI ÎN TETRACICLINĂ

Nr. probei	Clor găsit, %	Brom găsit, %
1	1,13 ; 1,17 ; 1,17 , 1,12	0,15 ; 0,17 ; 0,19 ; 0,15
2	0,81 ; 0,83 ; 0,85	0,54 ; 0,58 ; 0,53

3. Soluţie oxidantă. În 100 ml acid sulfuric concentrat se dizolvă 10 g bicromat de potasiu şi 2 g azotat de argint, pulverizate, încălzind amestecul la 140°C, timp de 15 min.

4. Apă oxigenată 2%.

5. Sulfocianură mercurică 0,6% în metanol.

6. Alaun feric 12% în acid azotic 12 *n*.

7. Acid sulfuric *n*.

8. Hidroxid de sodiu *n*.

9. Bioxid de plumb. Produsul comercial se purifică prin încălzire timp de două ore, cu acid azotic concentrat, pe baia de apă ; se spală cu apă bidistilată pînă la reacţie neutră a apelor de spălare, se filtrează şi se usucă la 100—105°C.

10. Bioxid de mangan.

Pentru distrugere se foloseşte aparatul descris de Zacherl şi Krainick (fig. 2), iar pentru dozare, fotometrul Pulfrich.

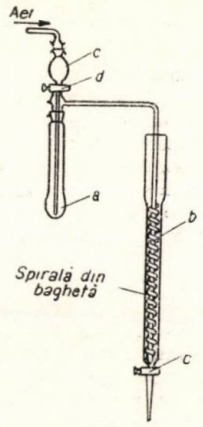


Fig. 2. Aparat pentru dozarea clorului şi bromului după Zacherl şi Krainick.

Stabilirea curbei etalon

În baloane cotate de 25 ml se introduc volume măsurate din soluţiile standard de clorură şi bromură şi se diluează pînă la 15—18 ml cu apă bidistilată ; se adaugă (din biurete) cîte 2,5 ml soluţie metanolică, 0,6% sulfocianură mercurică şi cîte 2,5 ml soluţie alaun feric 12% în acid azotic ; se răcesc probele la 20 ± 0,5°C (intensitatea coloraţiei variază mult cu temperatura) şi se aduc la semn cu apă bidistilată ; după 10 min de la adăugarea reactivilor, se măsoară extincţiile la fotometrul Pulfrich, filtru S$_7$, în cuvele de 5 cm faţă de martor, preparat în paralel, prin amestecarea reactivilor în aceleaşi proporţii.

Dozarea colorimetrică a clorului şi bromului

Pentru distrugere, substanţa (1—25 mg) se aduce cu tubuşorul de cîntărire în balonul de oxidare *a* ; în vasul de absorbţie *b* se introduce 10 ml apă oxigenată 2% ; în pîlnia *c* se introduc 3 ml soluţie oxigenată ; aparatul se asamblează umectînd şlifurile cu puţin acid sulfuric concentrat şi balonul de oxidare se introduce într-un balon de aluminiu încălzit la 120—130° C (temperatura se va menţine tot timpul distrugerii). Cu un curent slab de aer, soluţia oxidantă se trece în balonul de oxidare, apoi robinetul *d* se închide. După 15 min se trimite un curent slab de aer (trecut printr-un vas spălător cu KOH 25% pentru a reţine halogenii din aerul laboratorului) timp de 15 min. Distrugerea fiind terminată, soluţia absorbantă se scurge prin robinetul *e* într-un balon cotat de 25 ml (sau mai mare pentru conţinut ridicat de halogeni), unde se colectează şi apele de spălare şi se aduce la semn (Soluţia *A*).

Pentru îndepărtarea bromului, într-un pahar de 50 ml se introduc 10 ml soluţie *A*, se alcalinizează cu 0,3 ml NaOH *n* şi se adaugă circa 0,1 g MnO_2 ; după descompunerea completă a apei oxigenate (10—15 min), se adaugă 1 ml H_2SO_4 *n* şi circa 0,1 g PbO_2 ; se ţine paharul 10 min pe baia de apă în fierbere, agitînd din cînd în cînd ; după răcire, se filtrează cantitativ într-un balon cotat de 25 ml şi se procedează mai departe ca la construirea curbei etalon, determinîndu-se extincţia E_1 corespunzătoare clorului.

Pentru determinarea extincţiei corespunzătoare clorului şi bromului, E_2, 10 ml din soluţia *A* se introduc într-un balon cotat de 25 ml şi se procedează ca la construirea curbei etalon.

Conţinutul de clor se calculează din cantitatea de Cl^- corespunzătoare extincţiei E_1 (pe curba pentru Cl^-), iar conţinutul în brom, din valoarea corespunzătoare diferenţei E_2—E_1 ((pe curba pentru Br^-).

Conţinutul de clortetraciclină şi bromtetraciclină se calculează ţinînd seamă de conţinutul în azot al substanţei.

BIBLIOGRAFIE

1. Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, Ed. VI, Wien, 1949, p. 134.
2. Večeřa M., Spevak A., Chim. Listy *51*, 81, 1957, p. 2037.
3. Chapman F. W., Jr, Sherwood R. M., Anal. Chem., *29*, 1957, p. 172.
4. Bergman J. G., Sanik J. Jr., Anal. Chem. *29*, 1957, p. 241.

SCURTE REFERATE

Pentru prioritate

M. Sterescu şi V. Peloni: **Dozarea germerinei din Veratrum album prin cromatografie pe hîrtie.**

(Nota I)

Pentru identificarea şi dozarea alcaloizilor din *Veratrum sp.*, cromatografia pe hîrtie s-a dovedit a fi metoda cea mai indicată, datorită faptului că în compoziţia acestor plante se găseşte un mare număr de alcaloizi înrudiţi structural.

În urma numeroaselor încercări făcute, s-a stabilit o metodă cromatografică pe hîrtie, de identificare şi dozare a germerinei, alcaloid citat în literatură, folosind o dublă cromatografiere. O cantitate de circa 2 000 γ a totalului alcaloidic extras din plantă s-a aplicat pe o hîrtie Whatman nr. 1, îmbibată cu formamidă alături de o probă etalon. Developarea s-a făcut descendent, folosind ca dizolvant benzen-cloroform (1 : 2). După identificarea germerinei etalon, cu reactivul Dragendorff, s-a extras din hîrtie pata corespunzătoare germerinei din proba de dozat.

Alcaloizii extraşi din hîrtie s-au aplicat din nou pe o hîrtie Whatman nr. 1, tamponată la pH = 3,4 alături de două probe etalon. Developarea s-a făcut ascendent, folosind ca dizolvant amestec de : acetat de butil, alcool butilic, acid formic (25 : 5 : 1).

S-a stabilit poziţia germerinei pe fişiile de hîrtie corespunzătoare probei şi unuia dintre cele două etaloane, comparativ cu cel de-al doilea etalon, pus în evidenţă cu reactivul Dragendorff ; s-a decupat hîrtia ; s-a extras germerina şi s-a dozat proba, comparativ cu etalonul, folosind reacţia de culoare cu acid sulfuric concentrat. Metoda va fi

folosită şi pentru studiul structurii chimice a alcaloizilor din *Veratrum* sp.

Vasiliev R., Sisman E., Chialda I. şi Jecu M.: **Contribuţii la dozarea complexometrică a Bi^{III} din produse farmaceutice**

Metodele de dozare complexometrică a Bi^{III} din medicamente au substituit cu succes procedeele clasice laborioase, motiv pentru care au fost propuse pentru viitoarele ediţii de farmacopee.

Întrucît pentru dozarea Bi^{III} din Dermatol şi Airol metodele preconizate prevăd o prealabilă distrugere a substanţei organice, ne-am propus să stabilim o tehnică directă prin care să fie evitate acele operaţii.

Cercetările noastre făcute în acest scop ne-au permis să punem la punct un procedeu convenabil pe care l-am extins la diferite substanţe şi amestecuri pe bază de Bi^{III}.

Principiul metodei propuse de noi constă în folosirea iodurii de potasiu, care cu Bi^{III} (în tampon de acetaţi la *p*H = 4—5,5) formează complexul iodo-bismutat de potasiu (cu rol de indicator), în mediu de acetonă şi apă. Cercetările spectrofotometrice făcute în scop informativ au arătat că în mediul acetonă-apă, are loc o concomitentă închidere şi intensificare de culoare a complexului, ceea ce uşurează stabilirea mai exactă a punctului de echivalenţă. De asemenea şi în cazul Dermatolului şi Airolului se obţin soluţii limpezi, ceea ce ne-a permis să dozăm Bi^{III} cu o soluţie de complexon III 0,05 *M*, evitînd operaţiile de distrugere a substanţei organice.

Metoda a fost extinsă la dozarea Bi^{III} din : Nitrat bazic de bismut, carbonat bazic de bismut, Dermatol, Airol, Xeroform, salicilat bazic de bismut ; la dozarea directă a Bi^{III} din unele produse industriale ca „Bismut liposolubil" „Comprimate contra diareei" fabricate de industria noastră de medicamente, precum şi din diferite prescripţii magistrale.

Determinarea nu este împiedicată de prezenţa sărurilor de mercur, ceea ce face posibilă folosirea metodei propuse de noi pentru unguente ce conţin în amestec săruri de mercur şi de bismut.

Cantităţi de Fe^{III} şi Al^{III} sub 0,25 g (raportate la 100 g Bi_2O_3) nu influenţează sensibil rezultatele dozării.

Studiul comparativ întreprins de noi prin alte metode a condus la rezultatele înscrise în tabela 1 de mai jos.

În concluzie, prin metoda propusă de noi am obţinut rezultate comparabile cu ale celorlalte metode preconizate. Avantaje deosebite se obţin în special la dozarea Bi^{III} din Dermatol şi Airol.

Institutul de Cercetări Farmaceutice şi controlul medicamentelor

S. Petraşcu şi M. Ilie: **Analiza preparatelor dispersabile de sulf**

Aceste preparate, utilizate ca fungicide agricole, sînt de tipul *sulf coloidal*, cu diametrul granulelor de 0,01—0,1 μ (maximum 1 μ) şi 50—60% sulf sau *sulf muiabil*, cu granule de 1—20 μ diametru şi 70—90% sulf. Analiza lor cuprinde determinarea conţinutului în sulf şi analiza dispersiei granulelor.

Tabela 1

Nr. curent	Denumirea	Rezultate obţinute (Bi_2O_3/100 g produs) $n = 12$; $\alpha = 0,95$ $A = M \pm t^{\alpha} S_M$		Indicaţii
		Prin metoda propusă	Prin alte metode	
1	Nitrat bazic de bismut	79,63 ± 0,08	79,36 ± 0,20	Complexometric indicator violet de pirocatechină.
2	Carbonat bazic de bismut	89,11 ± 0,09	88,93 ± 0,085	Complexometric indicator violet de pirocatechină.
3	Dermatol	53,25 ± 0,09	53,87 ± 0,11	F. R. VII
4	Airol	48,45 ± 0,02	=	—
5	Xeroform	53,26 ± 0,02	52,78 ± 0,13	Complexometric indicator violet de pirocatechină.
6	Salicilat bazic de bismut	63,78 ± 0,044	63,49 ± 0,05	Complexometric indicator violet de pirocatechină.
7	„Bismut liposolubil"	5,25 ± 0,04	5,13 ± 0,10	Complexometric indicator violet de pirocatechină. (Ciogolea şi colaboratorii).
8	„Comprimate contra diareei"	52,78 ± 0,09	52,53 ± 0,30	Complexometric indicator violet de pirocatechină.

Determinarea sulfului. Pentru a evita inconvenientele metodelor folosite anterior (extracţia cu sulfură de carbon în Soxhlet, oxidarea cu brom sau cu peroxid alcalin) s-a stabilit un procedeu de oxidare prin reunirea unor reacţii cunoscute : transformarea sulfului în polisulfură, oxidarea acesteia cu apă oxigenată, precipitarea ionului sulfuric cu benzidină şi titrarea lui alcalimetrică.

În balon Kjeldahl se încălzesc uşor maximum 0,15 g preparat cu 20 ml KOH 75%, pînă la dizolvarea sulfului. După răcire, se adaugă H_2O_2 30% pînă la decolorare (circa 10 ml), se fierbe, se diluează şi se acidulează cu HCl. Se adaugă clorhidrat de benzidină 1%, se filtrează la vid şi se spală cu cîte 2—3 ml apă distilată, pînă ce reacţia este neutră la metiloranj. Precipitatul se suspendă în apă caldă şi se titrează cu hidroxid 0,1 *n* la fenolftaleină.

Aplicînd această metodă mai mulţi ani, s-au obţinut totdeauna rezultate bune. Numai prezenţa sulfonaţilor produce o mică eroare.

Determinarea granulometrică. Pentru analiza suspensiilor se aplică mai ales metodele de sedimentare Dumanski şi Gessner. Preparatele de sulf au fost cercetate astfel de Goodhue, cu un aparat manometric şi de Rossi, cu balanţa hidrostatică, obţinîndu-se direct curba de sedimentare cumulativă a granulelor depuse, în funcţie de timp, $p = f(t)$.

Colectivul nostru a elaborat o metodă, în care se determină procentul de granule de sulf aflate în suspensie, avînd viteze de sedimentare sub anumite limite. Obţinem astfel curba cumulativă $p = f(v)$, care prezintă unele avantaje faţă de reprezentarea în funcţie de timp.

Sedimentarea se efectuează în aparatul Appiani (fig. 1) care însă nu se foloseşte la decantări, ci pentru a lua probe alicote din suspensie, fără a tulbura sedimentarea. După ce suspensia 1% este agitată bine în aparat, acesta se fixează repede în poziţie verticală şi imediat se ajustează nivelul lichidului la 30 cm (fig. 1), notîndu-se timpul iniţial. Exact la 10 min se iau 10 ml suspensie într-un cilindru gradat. Se coboară apoi imediat nivelul lichidului, succesiv la 24, 18 şi 4,5 cm şi se iau probe de 10 ml la intervalele date în tabela 1. Calculînd vitezele de sedimentare şi aplicînd formula lui Stokes, se obţin diametrele limită ale fracţiunilor granulometrice (tabela 1).

În probele corespunzătoare de suspensie se determină conţinutul în sulf, prin metoda descrisă, adăugînd însă hidroxid de potasiu în granule (7—8 g) în locul soluţiei.

Metoda permite verificarea microscopică a diametrelor limită, dacă din fiecare probă, bine agitată, se ia o picătură pe o lamă.

Tabela 1

SEDIMENTAREA GRANULELOR DE SULF ÎN APĂ, LA 20°C

Înălțimea h, cm	Timpul t, min	Viteza $v = h/t$ cm/min	Viteza 60 v, cm/h	Viteza 60 v, cm/s	Diametre limită ale fracțiunilor, μ
30	10	3,0	180	0,05	30
24	20	1,2	72	0,02	20
24	40	0,6	36	0,01	14
18	60	0,3	18	0,005	10
18	120	0,13	9	0,0025	7
4,5	150	0,03	1,8	0,0005	3

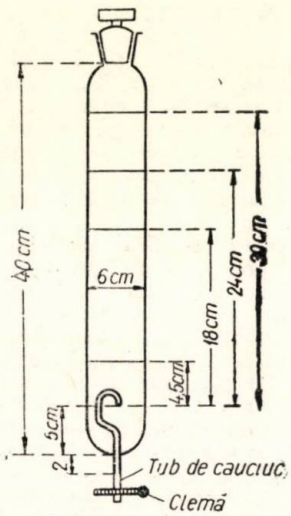


Fig. 1. Schema metodei de analiză după Hartley.

Alex. Polizu: **Contribuții la determinarea parationului prin metoda de hidroliză alcalină**

În anul 1955, în cadrul Secției de Fitopatologie din I.C.A.R. s-a pus problema găsirii unei metode specifice pentru analiza parationului din produsele tehnice și condiționate. Efectuînd în laborator, un studiu comparativ între metodele de analiză existente, s-a ajuns la concluzia că metoda colorimetrică prin hidroliză alcalină Ketalaar-Helligman este mai convenabilă, fiind o metodă rapidă, precisă și accesibilă, atît pentru analiza macro, cît și semimicro. Principiul metodei constă în determinarea *p*-nitrofenolului total, obținut prin hidroliza alcalină a produsului și a *p*-nitrofenolului liber, existent în produs ; coloratia galbenă care apare se apreciază colorimetric în amestecul de solvenți benzen-2-propanol. Din diferența celor două valori, se obține nitrofenolul legat în molecula de paration.

Pentru a găsi un procedeu de lucru mai avantajos decît cel descris anterior, s-au efectuat cercetări pentru separarea *p*-nitrofenolului liber și s-au găsit condiții mai bune decît acelea din metoda originală. De asemenea, s-a constatat că amestecul de solvenți benzen-2-propanol se poate înlocui cu etanol 50%, obținîndu-se aceleași valori colorimetrice. Bazați pe aceste constatări s-a stabilit o nouă tehnică de lucru pentru determinarea parationului, atît în produse tehnice, cît și în produse condiționate.

Modul de lucru. Se trec 0,5—1,5 g produs de analizat în balon cotat de 100 ml ; se adaugă 50 ml etanol 96%, se aduce la semn cu apă și se omogenizează ; dacă produsul conține pulbere, balonul se lasă în repaos pînă cînd aceasta se depune. Într-o pîlnie de separare de 50 ml se introduc 10 ml soluție 1% Na_2CO_3 și 10 ml eter etilic. Din balonul cotat se pipetează cu atenție 5 ml soluție, se introduc în pîlnia de separare, se agită, iar după separarea straturilor de eter și apă, se îndepărtează partea apoasă. Spălarea soluției eterice de *p*-nitrofenolul liber se repetă cu cîte 10 ml soluție Na_2CO_3 pînă cînd aceasta nu se mai colorează în galben. Dacă cele două straturi nu se separă complet, se adaugă cîțiva ml de etanol. După ultima spălare, se mai adaugă 5 ml eter etilic, iar soluția eterică se trece într-un balon de 250 ml ; pîlnia de separare se spală cu 10 ml soluție NaOH *n* și 25 ml etanol, adăugîndu-se și acestea în balonul de hidroliză. Se fierbe la reflux pe baie de apă 20 min și apoi se evaporă eterul. Balonul se răcește iar soluția se trece în balon cotat de 200 ml și se aduce la semn cu apă (soluția *A*). Din această soluție se măsoară patru fracțiuni alicote între 0,5 și 10 ml (după concentrația produsului în paration), se trec în baloane cotate de 50 ml, se adaugă 5 ml soluție NaOH, 25 ml etanol și se aduc la semn cu apă. Se omogenizează și se determină extincția la un fotocolorimetru cu filtru 410—410 m μ. Conținutul procentual al produsului în paration se calculează după formula $\frac{F \times C}{V \times S}$ în care F este factorul de calcul (în cazul curbei etalon cu paration = 20, pentru curba etalon cu *p*-nitrofenol = 41,868) ; C este concentrația *p*-nitrofenolului μg/ml rezultat din curba etalon ; V sînt ml din soluția A ; S este substanța cîntărită (g).

Curba etalon se construiește utilizînd paration pur (p.t. 6°C) sau *p*-nitrofenol (p.t. 113,8° C). Soluțiile finale vor avea concentrația de NaOH 0,1 *n* și 60% etanol. În cazul nostru, legea Lambert a fost satisfăcută între limitele 0,2—2 μg/ml.

Pentru verificarea procedeului de mai sus s-au analizat în perioada 1956—1959 preparate sub formă de pulberi, uleiuri emulsionabile și produse tehnice. Precizia metodei s-a controlat prin metoda Ketelaar-Helligman și prin metoda de separarea selectivă și determinarea fosforului Schomberg. Eroarea metodei este de $\pm$ 0,25%.

Institutul de Cercetări Agronomice al Academiei R.P.R. Laboratorul de fungicide-insecticide. 26.IX.1959.

CRONICĂ

ORGANIZAREA INSTITUTULUI DE CHIMIA COMBINAȚIILOR NATURALE

În cadrul secției de științe chimice a Academiei de Științe a U.R.S.S. a fost creat Institutul de Chimia combinațiilor naturale din Moscova, care este format din 11 laboratoare specializate în studiul chimiei și biochimiei albuminei și a peptidelor, hidraților de carbon și nucleotidelor, antibioticelor, steroizilor, terpenoizilor, precum și în separarea și purificarea substanțelor naturale, în sinteza tehnologică a acestor substanțe și analogilor lor. O serie de laboratoare sînt profilate pentru cercetări de biochimie și biosinteză, încercări fizico-chimice și biologice, studii analitice.

Institutul este dotat cu un birou de proiectare și construcții și ateliere experimentale.

Lucrările institutului vor fi axate în special pe studiul chimiei combinațiilor naturale, în primul rînd al proteinelor, peptidelor, nucleotidelor, steroizilor, antibioticelor etc. Studiile respective cuprind separarea acestor combinații din substanțele naturale și purificarea lor, clarificarea structurii, proprietăților și transformărilor lor, metodele de sinteză a substanțelor

naturale şi analogilor lor, studiul relaţiei între structură şi activitatea lor biologică, precum şi al mecanismului de acţiune fiziologică.

Cercetările vor fi realizate în colaborare cu institutele biologice, medicale, agricole şi tehnologice de specialitate, precum şi cu întreprinderile industriale, în scopul unei rapide însuşiri şi introduceri în practică a rezultatelor obţinute.

Ca director al Institutului de chimia combinaţiilor naturale a fost numit acad. M. M. Şemăkin.

INSTITUTUL DE CHIMIA POLIMERILOR DIN R.S.S. UZBEKĂ

În scopul accelerării cercetărilor ştiinţifice în domeniul chimiei polimerilor şi al elaborării proceselor tehnologice industriale de obţinere a materialelor sintetice, în cadrul Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Uzbekă a fost creat Institutul de chimia polimerilor, care cuprinde laboratoare pentru studiul fizico-chimiei celulozei, al chimiei bumbacului, al polimerilor sintetici, al proprietăţilor lor fizico-mecanice, precum şi un laborator optico-analitic şi un laborator tehnico-experimental, care dispune de o secţie tehnologică şi de proiectare-construcţii.

Principalele preocupări ale institutului sînt dirijate în spre găsirea unor metode noi de valorificare complexă a deşeurilor de la prelucrarea bumbacului şi altor materii prime, pentozanice, studiul proprietăţilor chimice ale celulozei şi obţinerea polimerilor grefaţi pe baza ei, găsirea unor metode raţionale de sinteză a polimerilor, precum şi de biosinteză a celulozei.

În cursul anului 1959, Institutul s-a preocupat de găsirea unor noi tipuri de derivaţi ai celulozei cu nitrilul acrilic, stirenul, izoprenul, butadiena şi acidul *p*-aminoaetilsulfonic, polimerizarea nitrilului acrilic şi clorura de vinil în diferite condiţii şi copolimerizarea nitrilului acrilic cu silvanul. S-au studiat, de asemenea, posibilităţile de valorificare a deşeurilor din fabricile prelucrătoare de bumbac, pentru industria de hidroliză şi de hîrtie, precum şi capacitatea catalitică a catalizatorilor acizi micşti pentru sinteza polimerilor, elaborarea unor metode noi de obţinere a răşinilor termoactive şi termoplastice şi a polimerilor peliculogeni.

INSTITUTUL DE PROCESE PETROCHIMICE DIN R.S.S. AZERBAIDJANĂ

Academia de Ştiinţe a R.S.S. Azerbaidjană a organizat Institutul de procese petrochimice, care este unul din cele mai mari institute de cercetări din ţară în acest domeniu. Acest institut a luat fiinţă pe baza Institutului de cercetări ştiinţifice din domeniul prelucrării ţiţeiului din Azerbaidjan, a Institutului de petrol şi a Institutului de chimie.

În cele 26 de laboratoare ale noului institut se va studia obţinerea monomerilor din petrol şi gaze, obţinerea diferitelor materiale polimere din aceşti monomeri pentru industria maselor plastice, a cauciucurilor sintetice, a fibrelor sintetice etc., precum şi perfecţionarea proceselor de prelucrare a petrolului.

Institutul are drept sarcină să elaboreze şi procesele tehnologice de fabricare a diferitelor produse pe scară industrială.

DOCUMENTARE

In dorinţa de a veni în ajutorul inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi şi institute pentru ridicarea nivelului lor profesional şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicaţiile de specialitate asupra ultimelor noutăţi din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarăşii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacţiei, indicînd titlul materialului şi numerele indicative aflate la sfîrşitul lui.

Macromolecule

FURTUNURI DE INCENDIU DIN NEOPREN Utilizarea furtunurilor de incendiu din material plastic neopren, îmbrăcate cu o cămaşă din fibre de poliester, se recomandă cu deosebire în întreprinderile industriale în care furtunurile pot fi atacate de umezeală, gaze, vapori sau produse chimice nocive.

O serie de întreprinderi din străinătate trec treptat la înlocuirea furtunurilor de incendiu de tip obişnuit, din fire de bumbac, cu cele de neopren, modernizînd astfel echipamentul lor de pază contra incendiilor.

Hotărîrea de a renunţa la furtunurile de incendiu clasice, confecţionate din bumbac, a fost luată în urma experimentării unui furtun lung de 305 m, confecţionat din neopren, acoperit cu o singură cămaşă din fibre poliesterice de tip dacron.

S-a constatat că în decurs de patru ani, furtunul nu a fost atacat de substanţe acide, vaporii produselor chimice şi nici de umezeală. De asemenea, el nu a fost atacat de şobolani.

Furtunurile confecţionate din neopren cu o singură cămaşă din fibre de poliester sînt mai suple şi deci mai uşor de manevrat în comparaţie cu furtunurile din fire de bumbac. Rezistenţa furtunurilor de incendiu fabricate din neopren cu cămaşă de dacron este superioară rezistenţei medii a unui furtun cu o singură cămaşă, fabricat în serie, ceea ce reprezintă o deosebită importanţă la utilizarea pompelor cu debit mare.

Aceste furtunuri se pretează la alimentarea jeturilor multiple de apă de înaltă presiune, fiind capabile să alimenteze patru linii de $2^1/_2$".

Deşi costul lor este mai mare decît al furtunurilor cu cămaşă dublă de bumbac, avînd în vedere durabilitatea lor superioară şi alte avantaje pe care le prezintă la utilizare, în special în întreprinderi în care procesul tehnologic de fabricaţie se caracterizează prin prezenţa mediilor agresive, introducerea lor în echipamentul de protecţie contra incendiilor la asemenea întreprinderi este deosebit de recomandabilă.

02-4-002

UN NOU ELASTOMER Prin polimerizarea acetaldehidei în prezenţa oxidului de aluminiu a fost obţinut un nou elastomer. Acest produs este mai rezistent la temperaturi ridicate decît cauciucul sintetic stiren-butadienic. Avînd în vedere că acest elastomer nu conţine legături duble, vulcanizarea se efectuează cu ajutorul razelor.

02-4-003

NOUĂ METODĂ DE PREPARARE A ACIDULUI METACRILIC

Prin oxidarea izobutilenei cu un amestec din acid azotic şi bioxid de azot se formează, cu un randament de circa 80%, acid hiroxi-izo-butiric. Din aceasta se obţine, prin deshidratare, acid metacrilic, cu un randament de 95%.

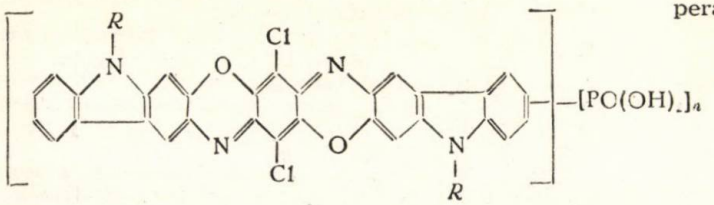
Izobutilena folosită drept materie primă nu trebuie să fie atît de pură ca cea care se întrebuinţează la obţinerea cauciucului sintetic. Se crede că acidul metacrilic preparat după noul procedeu va fi mult mai ieftin decît produsul obţinut cu ajutorul metodelor vechi.

02-4-004

NOI COLORANŢI ORGANICI PENTRU FIBRE POLIAMIDICE

S-au obţinut coloranţi dioxazinici insolubili în apă, care vopsesc nylonul din soluţii apoase ale unui solvent organic, cu ajutorul hidrosulfitului de sodiu, în nuanţe albastre vii şi foarte rezistente la lumină.

Aceşti coloranţi au următoarea structură chimică :



R înseamnă H, o grupă alchilică inferioară sau haloalchidică, cianalchilică, hidroxialchilică, cicloalchilică, aralchilică sau arilică ; n=1—2.

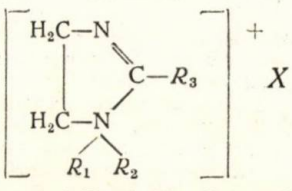
Aceşti coloranţi se obţin prin reacţia unei molecule de tetraclorchinonă cu 2 molecule de 3-amino-9-etilcarbazol în alcool etilic de 95%, în prezenţa acetatului de sodiu. Produsul intermediar care s-a format se tratează apoi cu $C_6H\text{-}SO_2Cl$ şi se încălzeşte sub reflux în nitrobenzen cu $K_3[Fe(CN)_6]$ sau cu clorură de benzoil şi MnO_2. Fosfonarea colorantului se execută cu ajutorul acidul tetrafosforic, la 100—200°C.

02-4-005

VOPSIREA UNIFORMĂ A NYLONULUI

Vopsirea nylonului este dificilă din cauză că diferenţele în gradul de etirare cauzează o fixare inegală a coloranţilor. De aceea, folosirea coloranţilor direcţi şi acizi pentru nylon este limitată şi rezultatele cele mai bune se obţin prin folosirea coloranţilor de dispersie.

S-a observat că vopsiri uniforme pot fi obţinute dacă se adaugă în flota de vopsire anumiţi compuşi ai imidazolinei, avînd formula generală :



În aceşti compuşi R_1 şi R_3 sînt radicali de alchil, şi R_2 o catenă liniară de alchil, avînd 10—18 atomi de carbon, iar X este un halogen sau o grupă hidroxilică. Se recomandă folosirea de exemplu, a următorilor compuşi : clorură de 1,1-di-(2-hidroxietil)-2-heptadecenil-imidozolinin ; acetat de 1-(2-hidroxietil)-2-undecil-imidazolinin ; hidroxid de 1,1-di-(2-hidroxietil)-2-heptadecil-imidazolinin etc.

Se adaugă din aceste produse o cantitate cel puţin egală cu cantitatea colorantului prezent în flotă. Este de menţionat că intensitatea nuanţei nu este influenţată în prezenţa compuşilor imidazolinici.

Uniformitatea vopsirii poate fi îmbunătăţită şi mai mult printr-un adaos de agent de dispersare neionic, obţinut prin condensarea etilenoxidului cu un acid sau alcool gras sau cu o amină grasă.

02-4-006

VOPSIREA AMESTECURILOR DIN LÎNĂ ŞI FIBRE POLIACRILNITRILICE

Amestecurile din lînă şi fibre poliacrilnitrilice pot fi vopsite uniform în mediu acid, folosind ca adaosuri la flota de vopsire agenţi cationici superficial activi, speciali.

Aceşti compuşi sînt sărurile alchilate ale guanidinei. ca de exemplu acetatul *N*-1-etanol-*N*-3-dodecil-guanidinei, sau morfoline substituite cu radicali de alchil superiori, ca de exemplu clorsulfatul de *N*-cetil-*N*-etil-morfolinin, precum şi produsele de condensare a alchilaminelor superioare sau a amidelor acizilor graşi cu oxid de etilenă. Concomitent se adaugă în flotă un compus neionic superficial activ, ca de exemplu un produs de condensare a unui acid sau alcool gras, sau a unui alchil-fenol cu oxid de etilenă.

Se pare că agentul cationic are funcţiunea de a întîrzia epuizarea colorantului de către lînă şi la temperatura fierberii, precum şi prelucrarea excesului de colorant de fibra acrilnitrilică. Agentul neionogen menţine produsul cationic în stare de dispersie, împiedică formarea spumei şi accelerează transferul de la lînă la fibra acrilnitrilică.

02-4-007

PROBLEME ELECTROSTATICE LA PRELUCRAREA FIBRELOR SINTETICE HIDROFOBE

Fibrele sintetice hidrofobe, ca de exemplu nylon, terilen, dacron etc. se încarcă cu electricitate statică în timpul prelucrării şi al purtării. Prezenţa electricităţii cauzează dificultăţi în procesul de prelucrare şi cauzează o murdărire excesivă a hainelor sau lenjeriei purtate, din cauza atracţiei particulelor de praf.

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri, suprafaţa fibrei trebuie să fie transformată într-un strat conducător de electricitate, sau fibra trebuie să fie acoperită de o peliculă conducătoare. Un simplu strat de umiditate nu este suficient pentru obţinerea conductibilităţii, fiindcă apa pură nu conduce electricitatea. Pelicula, respectiv produsul de antistatare trebuie să fie rezistent la spălare, din care motiv produsele mai vechi, care conţin glicol, glicerină şi electroliţi, solubili în apă, nu au dat rezultate satisfăcătoare.

Unul dintre noii agenţi antistatici este o dispersie apoasă a unui polietilenglicolester al acidului acrilic, conţinînd un compus anorganic oxigenat al borului. Esterul are următoarea formulă :

$$CH_2$$
$$\|$$
$$CH.COO(CH_2CH_2O)_nH$$

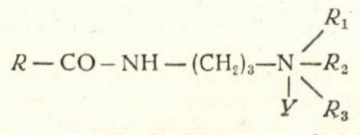
în care n variază între 7 şi 22.

Rezultate similare se obţin prin folosirea polivinilalcoolilor hidroxi-alchilaţi, care se obţin prin reacţia oxidului de etilenă sau de propilenă, sau a unui amestec din aceşti compuşi asupra alcoolului polivinilic.

Prin adăugarea acestor compuşi la soluţiile de filare se obţin fibre antistatice, care rezistă pînă la 150 spălări.

Compuşii cuaternari de amoniu sînt, de asemenea, folosiţi pentru antistatarea fibrelor sintetice hidrofobe.

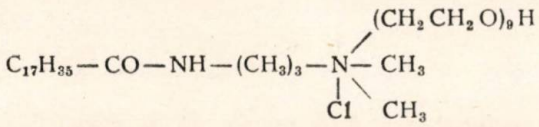
Un produs foarte eficace şi rezistent la spălare este compusul cuaternar de tip :



în care *R* este un radical alifatic sau aliciclic, R_1 este un radical avînd formula generală $(C_nH_{2n}O)_mH$ în care n înseamnă 2—4, iar m cel puţin 6 ; R_3 este hidrogen

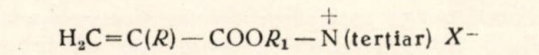
sau un radical de alchil sau hidroxialchil şi Y este un anion.

Un reprezentant tipic al acestor produse antistatice este clorura de γ-stearamido-propil-dimetil-nonaetoxi-amoniu :



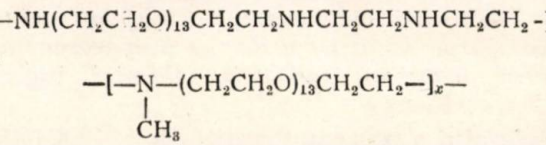
Prin simpla impregnare a fibrei cu o soluţie apoasă sau izopropanolică se obţine un efect antistatic permanent.

Compuşii polimeri cuaternari de amoniu antistatici se obţin prin polimerizarea monomerilor avînd formula generală :



în care R este un atom de hidrogen sau o grupă metil, R_1 un radical de alchilen, a cărui catenă de carbon poate să fie întreruptă de un atom hetero, ca de exemplu oxigen. Astfel de compuşi sînt sărurile cuaternare de amoniu, derivaţii dimetil-aminoetil-metacrilatului, ai piperidino-N-etil-acrilatului şi ai morfolino-N-etil-metacrilatului.

Un alt tip de agenţi de antistatare rezultă prin reacţia unei poliamine cu o dihalogenură organică. De exemplu, prin reacţia unei diioduri de polietilenglicol cu dietilentriamină, hexametilen-diamină sau bis-(3-aminopropil)-amină se formează răşini poliaminice de două feluri, avînd formula generală :



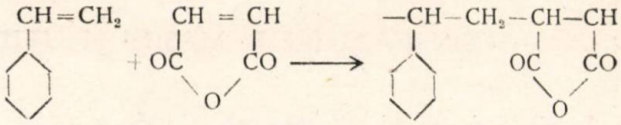
O peliculă avînd grosimea de 1—2% din grosimea fibrei pe care a fost aplicată, cauzează o conductibilitate suficientă a fibrei. Este de menţionat că produsul cuaternar de antistatare nu reacţionează chimic cu fibra. Este interesant faptul că aderenţa, respectiv rezistenţa la spălare a fibrelor tratate cu acest produs, variază de la o fibră la alta, probabil în funcţie de rugozitatea suprafeţei fibrei.

02-4-008

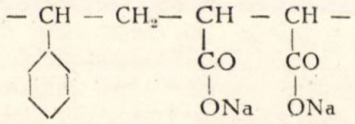
RĂŞINI HIDROSOLUBILE PENTRU ANCOLAREA FIBRELOR TEXTILE

Sărurile de amoniu sau alcaline ale compuşilor heteropolimeri, conţinînd acid maleic sînt solubile în apă. Aceste produse dau soluţii apoase stabile, vîscoase, care formează după uscare, pelicule uniforme şi destul de flexibile la o anumită umiditate a aerului. La folosirea soluţiilor de săruri de amoniu se obţin, din cauza pierderii de amoniac la uscare, pelicule insolubile în apă, care nu pot fi îndepărtate decît cu ajutorul agenţilor de dezancolare puternic alcalini.

Răşinile cele mai simple de acest tip sînt copolimerii anhidridei maleice cu stiren :

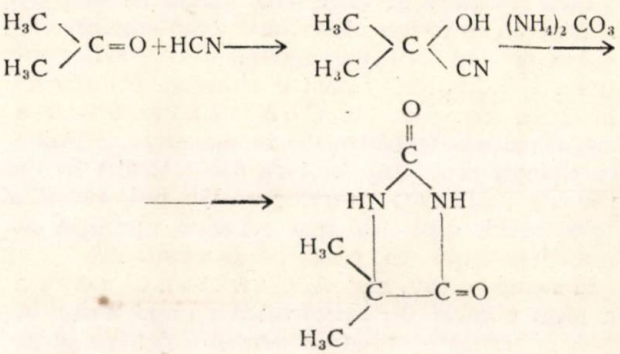


din care, prin saponificare se obţin sărurile alcaline :



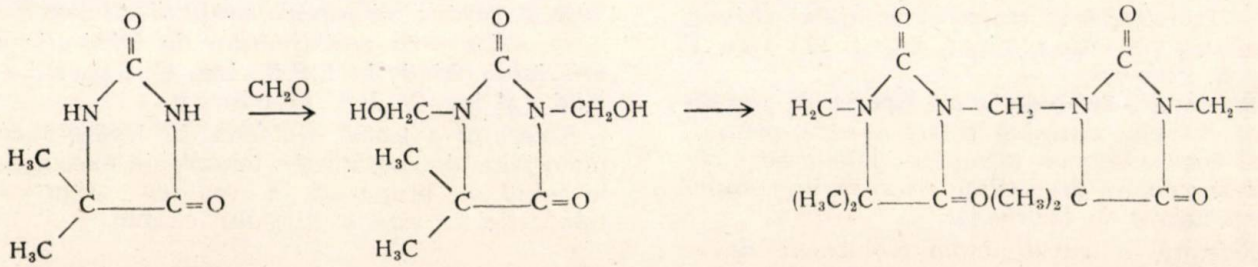
În prezent se recomandă folosirea răşinilor maleice pentru ancolorea fibrelor nylon şi dacron, care reprezintă copolimeri obţinuţi din acetat de vinil, anhidridă maleică sau anhidridă acrilică cu stiren, sau din stiren, anhidridă maleică şi anumiţi semiesteri ai acidului maleic, care formează pelicule mai flexibile, fără a influenţa în mod nefavorabil solubilitatea şi viscozitatea produselor.

Răşini hidrosolubile adecvate pentru ancolarea fibrelor textile se obţin prin condensarea dimetil-hidantoinei cu formaldehidă. Dimetil-hidantoina se obţine din acetonă, prin intermediul acetoncianhidrinei şi amonoliza acesteia, conform reacţiei :



Prin condensarea dimetil-hidantoinei cu formaldehidă se obţine compusul dimetilolic, care formează prin policondensare o răşină solubilă în apă.

Soluţiile răşinilor formaldehido-dimetilhidantoinice au o viscozitate redusă, chiar la concentraţii mari ;



ele sînt stabile şi pătrund uşor în fibre, avînd o aderenţă suficientă pentru orice tip de fibre.

S-a brevetat, de asemenea, folosirea răşinilor fenol-formaldehidice sulfonate ca adaos, într-o proporţie de 5%, la ancolarea fibrelor de nylon.

02-4-009

CONSFĂTUIREA: MAŞINI ŞI UTILAJE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

În zilele de 11 şi 12 decembrie 1959 a avut loc la Bucureşti prima consfătuire pe ţară cu tema : *„Maşini şi utilaje pentru industria chimică"*. Consfătuirea a fost organizată de secţia de Chimie şi secţia de Construcţii de Maşini din cadrul Consiliului Central ASIT.

La consfătuire au participat ingineri şi tehniceni din Ministerele Industriei Petrolului şi Chimiei şi Industriei Grele, din unităţile producătoare de utilaj chimic, din institutele de proiectări şi cercetări departamentale, tehnologi din industria chimică, precum şi cadre din învăţămîntul superior.

Ing. I. Grosu, preşedintele secţiei Construcţii de Maşini a adus salut consfătuirii.

Lucrările consfătuirii au fost deschise de tov. ing. A. Constantinescu, adjunct al Ministrului Petrolului şi Chimiei care a subliniat importanţa acestei consfătuiri care întruneşte pentru prima dată pe specialiştii din industria chimică şi din cea constructoare de maşini, în vederea discutării problemelor comune, privind utilajul necesar dezvoltării continue a industriei noastre chimice. În cuvîntarea sa, tov. ing. A. Constantinescu a arătat realizările obţinute în industria chimică cu utilajul proiectat în ţara noastră, atît în ce priveşte realizarea marilor unităţi noi, cît şi a celor vechi, care au fost refăcute aproape în întregime după un plan de sistematizare.

În încheiere tov. ing. A. Constantinescu a făcut o serie de recomandări importante în ceea ce priveşte soluţiile necesare pentru obţinerea randamentelor tehnologice cît mai bune.

În continuarea lucrărilor s-au prezentat referate generale şi referate în secţiile de specialitate, conform programului.

În şedinţa de referate generale s-au prezentat lucrările:

— *Proiectarea şi tipizarea utilajului chimic,* conf. ing. M. Rennert, ing. I. Grosu şi ing. S. Pancu.

Referatul a analizat unele aspecte ale proiectării utilajelor chimice în ţara noastră, prezentînd nomenclatorul utilajului chimic care cuprinde tipurile de utilaje ce intră în componenţa liniilor de fabricaţie.

Referatul a tratat amplu problemele documentării, de care depinde calitatea soluţiilor de proiectare şi rapiditatea cu care ele pot fi elaborate.

S-au analizat şi prezentat soluţii asupra modului de realizare a proiectelor de utilaj. Lucrarea a arătat experienţa U.R.S.S. în problema tipizării şi standardizării utilajului chimic subliniind necesitatea abordării complexe a problemelor de tipizare şi normalizare la noi în ţară.

În referat s-a mai prezentat şi aportul însemnat al cercetării pentru industria constructoare de utilaj chimic, precum şi problema formării cadrelor cu pregătire tehnică de specialitate corespunzătoare.

— *Influenţa condiţiilor de exploatare asupra construcţiei utilajului chimic şi principalele tendinţe de dezvoltare a utilajului în tehnologia chimică modernă,* prof. ing. E. Bratu şi ing. dr. I. Moldovan.

Referatul a arătat modul în care condiţiile de exploatare ale unui aparat chimic impun, în majoritatea cazurilor, soluţii constructive speciale, neobişnuite în construcţia de maşini de uz general.

S-a prezentat o sistematizare a utilajului chimic şi a condiţiilor de care el trebuie să răspundă. Referatul a tratat amplu tendinţele de dezvoltare a industriei chimice.

— *Realizări în domeniul utilajelor pentru mecanizarea transporturilor şi prepararea materiilor prime în industria chimică,* inginer A. Dăscălescu.

Referatul a prezentat realizările IPROCHIM-ului în domeniul mecanizării proceselor tehnologice de la o serie de uzine ca : Uzina de produse sodice nr. 1, Combinatul chimic Karl Marx, Fabrica de tananţi Argeşul, Fabrica de acid sulfuric Petre Poni, Uzina Carbochim.

Materiale speciale de bază intrînd în construcţia utilajului chimic, ing. C. Georgescu.

Referatul a tratat despre : utilaje rezistente la eforturi mari, la temperaturi înalte, la agresivitatea mediilor de lucru şi utilaje rezistente la solicitări combinate, propunînd soluţii în ceea ce priveşte alegerea materialului de construcţii pentru asigurarea unor utilaje adecvate şi pentru micşorarea preţului de cost.

— *Asigurarea posibilităţilor de fabricaţie a utilajului chimic în R.P.R.,* ing. C. Spandonide şi ing. N. Berzănescu.

Referatul a tratat probleme în legătură cu materialul de construcţie, tehnologia execuţiei, încheind cu propuneri în vederea asigurării fabricaţiei în ţară a utilajului chimic.

Secţia utilaj pentru transportul fluidelor

— *Pompe centrifuge, pompe şi compresoare cu piston pentru industria chimică,* inginer M. Lorenţi şi ing. M. Brănişteanu.

Referatul a avut ca obiect pompele folosite în industria chimică şi a cuprins o clasificare generală a pompelor în trei grupe principale,

după modul de curgere a fluidelor, urmată de o enumerare a condiţiilor speciale pe care trebuie să le îndeplinească pompele utilizate în industria chimică. În concluzie, s-au făcut propuneri pentru ridicarea producţiei la nivelul tehnicii mondiale.

— *Turbosuflante, turbocompresoare şi ventilatoare pentru industria chimică,* ing. I. Nerescu şi ing. M. Donose.

Referatul a făcut o serie de consideraţii asupra compresoarelor, turbocompresoarelor şi ventilatoarelor din punct de vedere constructiv, funcţional, economic şi din punct de vedere al exploatării.

— *Armături de joasă şi medie presiune, armături speciale,* ing. I. Rădulescu, ing. V. Pamfil şi ing. Al. Popescu.

Referatul a tratat în mod analitic armăturile realizate la noi în ţară, propunînd soluţii pentru execuţia armăturilor de calitate superioară.

— *Armături de înaltă presiune* (armături şi fitinguri pentru industria chimică), ing. R. Karoli.

Referatul a avut ca obiect o analiză amănunţită privind proiectarea, construcţia şi montajul fitingurilor. Analiza a fost făcută în mod critic, bazată pe exemple concrete din instalaţiile aflate în exploatare. Referatul s-a încheiat cu propuneri privind proiectarea şi execuţia armăturilor şi propuneri asupra elaborării unui catalog de ghidare pentru armături şi fitinguri.

Secţia probleme de turnătorie

— *Fonte şi oţeluri turnate pentru industria chimică,* ing. C. Spandonide.

Referatul a clasificat utilajele chimice după rolul pe care-l îndeplinesc în exploatare, insistînd asupra calităţilor pe care trebuie să le îndeplinească materialele de construcţii, respectiv fontele şi oţelurile turnate. Avînd în vedere că necesităţile chimiei, în ceea ce priveşte oţelurile rezistente la coroziune, sînt foarte mari, referatul s-a încheiat cu propuneri de soluţionare, cît mai avantajoase a acestor probleme.

— *Piese mari turnate pentru industria chimică,* ing. Gaius Tănase şi ing. I. Peteu.

După o descriere a diferitelor utilaje de mare importanţă, s-au analizat problemele în legătură cu materialele de construcţii, execuţie, recepţie, exploatare, ce se impun pentru o corectă rezolvare în ţară.

— *Corpuri de înaltă presiune,* ing. Al. Muscan, ing. Gh. Staicu şi ing. V. Cernat.

Referatul a avut ca obiectiv prezentarea cîtorva aspecte importante ale utilajelor corpuri de înaltă presiune, şi anume: domeniul de utilizare, principalele caracteristici constructive, aspecte privind dimensionarea mantalei cilindrice, metode de execuţie, analiza critică a metodelor de execuţie, cît şi despre necesitatea confecţionării de către M.I.G. a corpurilor de înaltă presiune.

— *Corpuri de joasă şi medie presiune,* ing. Gaius Tănase, ing. A. Rădulescu şi V. Cernat.

După o clasificare a corpurilor de joasă şi medie presiune, referatul a făcut o analiză critică a realizărilor obţinute la noi în ţară, din punct de vedere al proiectării şi execuţiei. Referatul s-a încheiat cu propuneri asupra tipizării aparaturii chimice, precum şi asupra specializării întreprinderilor metalurgice, în vederea construirii aparatajului chimic.

— *Uscătoare şi calcinatoare rotative,* ing. C. Anton, ing. Gh. Staicu şi ing. M. Bricman.

După o descriere a diferitelor tipuri de uscătoare, referatul a tratat probleme în legătură cu execuţia şi materialele cele mai adecvate de construcţie.

Secţia utilaje pentru prelucrarea polimerilor

— *Malaxoare, valţuri, calandre, ing.* H. Weinberg.

În lucrare s-a făcut o analiză a posibilităţilor de înlăturare a dificultăţilor semnalate la executarea malaxoarelor, valţurilor şi calandrelor.

— *Prese hidraulice pentru mase plastice,* ing. R. Karoli.

Referatul a făcut o descriere a preselor hidraulice executate în ţară, semnalînd greutăţile întîmpinate la execuţie.

— *Maşini de extrudere, de injecţie şi alte maşini pentru prelucrarea maselor plastice,* ing. M. Orădeanu.

Referatul a avut ca obiect prezentarea sortimentelor de maşini a căror fabricaţie trebuie să se facă în ţară.

Referatul a tratat şi aspectul economic al fabricării acestor maşini în R.P.R.

În încheierea lucrărilor, tov. ing. A. Constantinescu a subliniat încă o dată importanţa acestei consfătuiri, recomandînd continuarea colaborării între secţiile de specialitate, respectiv ramurile industriale chimice şi constructorii de maşini.

Recomandări

— Inginerii şi tehnicienii din întreprinderile, institutele şi organele centrale ale Ministerului Industriei Grele şi Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei, din Direcţia Generală de Metrologie şi alte unităţi, întruniţi de ASIT în Bucureşti în zilele de 11 şi 12 decembrie 1959, în consfătuirea *„Maşini şi utilaje pentru industria chimică"* au constatat că în anii regimului democrat popular, în paralel cu dezvoltarea industriei chimice s-a dezvoltat în măsură însemnată şi construcţia de utilaj chimic, atît în cadrul întreprinderilor M.I.G. cît şi al celor aparţinînd M.I.P.C.

Au fost proiectate și executate utilaje grele, complexe, de tehnicitate ridicată, ca de exemplu prese hidraulice pînă la 1 000 t, pentru mase plastice, reactori de tipuri diferite, inclusiv din oțeluri înalt aliate antocorosive, echipament mecanic pentru diferite tipuri de cuptoare, o gamă largă de pompe și compresoare speciale pentru industria chimică, utilaje pentru linii complexe de fabricație etc.

Totuși, se constată că fabricația de utilaj chimic a fost îngreuiată de o serie de lipsuri, dintre care cele mai importante sînt :

— Lipsa unei unități de cercetare științifică în domeniul construcției utilajului chimic, care pe baza experienței mondiale și a celei din țara noastră, să determine parametrii funcționali și constructivi optimi ai principalelor utilaje ce intră în componența liniilor tehnologice chimice și să permită realizarea practică a proiectelor și a execuției la nivelul tehnicii moderne.

— Lipsa unei preocupări susținute pentru tipizarea utilajului chimic.

— Lipsa unui sortiment destul de larg de materiale metalice și nemetalice pentru principalele utilaje chimice.

— Lipsa preocupării de a se repartiza întotdeauna executarea anumitor categorii de utilaje chimice la aceleași uzine în vederea specializării acestora.

— Lipsa de preocupare pentru urmărirea performanțelor utilajelor proiectate, executate și date în funcțiune.

— Insuficienta înzestrare a unor întreprinderi ale industriei constructoare de mașini cu o serie de utilaje și instalații, ca de exemplu : prese pentru funduri și capace bombate, laminor pentru executarea flanșelor de presiune, utilaje pentru controlul pieselor sudate și turnate.

— Slaba calitate a armăturilor de toate tipurile.

— Slaba calitate a materialelor de etanșare și sortimentul insuficient de astfel de materiale.

Consfătuirea constată în același timp că, pentru îndeplinirea sarcinilor de dezvoltare a industriei chimice, potrivit liniei trasate de C.C. al P.M.R., construcția de mașini și aparate pentru industria chimică trebuie să se dezvolte în măsură mult mai însemnată decît pînă în prezent, atît în ceea ce privește lărgirea sortimentelor, cît și în ceea ce privește volumul producției acestora.

Față de cele constatate, participanții la consfătuire recomandă a se lua următoarele măsuri :

A. În probleme de cercetare și proiectare a utilajului chimic.

1. M.I.P.C. să organizeze în cadrul IPROCHIM cercetarea și tipizarea construcției de utilaj chimic modern și a prototipurilor industriale.

2 M.I.G. să dezvolte unitățile de proiectare din cadrul uzinelor constructoare de utilaj pentru industria chimică.

3. Ministerul Învățămîntului și Culturii în colaborare cu M.I.G. și M.I.P.C. să se preocupe de formarea și recrutarea cadrelor pentru probleme de proiectare și cercetare a utilajului chimic.

4. Institutul Politehnic București să reconsidere planul de școlarizare pentru inginerii mecanici specializați pentru utilaj chimic avînd în vedere necesitățile actuale de introducere pe scară largă a mecanizării și automatizării în industrie.

B. În probleme de materiale și semifabricate

1. Cercurile ASIT din cadrul întreprinderilor și institutelor M.I.G. și M.I.P.C. să se preocupe de :

— lărgirea sortimentului de oțeluri aliate care se elaborează de uzinele noastre, potrivit nevoilor industriei chimice;

— lărgirea sortimentului de fonte și oțeluri turnate, îmbunătățindu-se calitatea fontei și introducîndu-se elaborarea fontelor și oțelurilor turnate aliate.

2. M.I.G., cu sprijinul cercurilor ASIT din întreprinderi :

a) să asigure furnizarea laminatelor din oțeluri carbon și oțeluri aliate și bimetal, în dimensiunile și caracteristicile uzuale în tehnica mondială ;

b) să asigure producerea de semifabricate forjate sau laminate pentru flanșe ;

c) să asigure executarea fundurilor și capacelor bombate pînă la diametre de 3 000 mm și grosimi pînă la 40 mm ;

d) să asimileze tehnologia sudării oțelurilor înalt aliate, anticorosive și refractare, cu introducerea sudurii automate în atmosferă protectoare ;

e) să asigure prelucrarea danturilor la coroane dințate cu diametre pînă la 6 m ;

f) să asigure fabricația armăturilor de toate tipurile (joasă, medie și înaltă presiune) de calitate corespunzătoare nivelului tehnicii actuale ;

g) să asigure fabricarea lanțurilor cu zale calibrate și extinderea sortimentelor de lanțuri Galle, conform STAS ;

h) să extindă aplicarea tratamentelor termice de toate categoriile (CTF, nitrurare, băi de săruri etc.).

3. În problema asimilării de produse noi M.I.G. cu sprijinul cercurilor ASIT din întreprinderile M.I.G. și M.I.P.C. :

a) să treacă la fabricaţia corpurilor de înaltă presiune înfăşurate din bandă de oţel profilată;

b) să asigure fabricarea unor game de ventilatoare, turbosuflante şi turbocompresoare cu performanţe garantate la nivelul tehnicii actuale;

c) să extindă şi să tipizeze fabricaţia pompelor speciale pentru medii agresive;

d) să asimileze încă în anul 1960 fabricaţia maşinilor pentru fabricarea maselor plastice de tipul maşinilor de extrudere şi maşini de injecţie (extrudere pînă la 63 mm, injecţie pînă la 100 g), inclusiv mecanismele de acţionare şi aparatura de automatizare aferente;

e) să lărgească sortimentele elementelor de automatizare (relee, contractoare, traductoare, regulatoare şi organe de execuţie electrice, hidraulice, pneumatice şi electropneumatice), fabricate curent.

C. **M.I.G., cu sprijinul cercurilor A.S.I.T. din întreprinderile sale specializate în producţia de utilaj chimic, să se preocupe de:**

— şcolarizarea sudorilor în sudură de înaltă calitate, atît pentru oţeluri normale cît şi pentru oţeluri aliate, organizînd schimburi de experienţă între unităţile M.I.G. şi M.I.P.C. pe această temă.

D. **Cercul A.S.I.T. de la Institutul de Mecanică Aplicată al Academiei R.P.R., în colaborare cu cercurile A.S.I.T. ale uzinelor din cadrul M.I.G. să accelereze lucrările de stabilire a caracteristicilor mecanice ale oţelurilor fabricate în R.P.R.**

E. **Consiliul Central A.S.I.T., secţiile de construcţie de maşini şi chimie:**

a) să se îngrijească de publicarea principalelor referate ţinute în cadrul consfătuirii şi a concluziilor rezultate, în revistele ASIT;

b) să urmărească publicarea de către Editura Tehnică a materialelor legate de proiectarea, executarea şi exploatarea utilajelor şi a aparaturii folosite în instalaţiile industriei chimice;

c) să organizeze consfătuiri cu inginerii şi tehnicienii ASIT, capabili să rezolve problemele cuprinse în prezentele recomandări şi să urmărească rezolvarea lor;

d) să organizeze o nouă consfătuire de utilaj chimic în septembrie 1960, în care să se analizeze rezultatele obţinute şi sarcinile de viitor, cu participarea largă a tuturor specialiştilor care colaborează la realizarea utilajelor pentru industria chimică (ingineri chimişti, mecanici, electricieni, specialişti în automatizări).

RECENZIE

L. P. ZALUCAEV: **Sinteza şi reacţiile alfa-nitrocetonelor.**

Această carte, apărută în Editura Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., reprezintă o monografie dedicată problemei nitrării compuşilor cu o grupare metilen activă şi, în special, problemei nitrării derivaţilor alchilici şi arilici ai indandionului-1,3 şi solvolizei lor parţiale sau totale. În urma acestei nitrări se obţin diverşi nitrocompuşi, unii dintre ei fiind greu accesibili sau nu se pot obţine pe alte căi.

Aceste reacţii decurg deseori cu randamente mari în condiţii foarte blînde la temperatura camerei şi presiune atmosferică.

În această lucrare sînt, de asemenea, analizate alte reacţii şi metode de obţinere a alfa-nitrocetonelor, clasă de compuşi care, în ultima vreme, a început să atragă atenţia, din cauza reactivităţii marcate a produşilor şi a posibilităţii folosirii lor ca materie primă pentru cele mai variate sinteze; de asemenea, ele pot forma obiectul studiului mecanismului de reacţie a multor reacţii chimice şi pot reprezenta surse pentru reactivi pentru analiza compuşilor organici.

În afară de aceasta, lucrarea mai tratează şi problema sintezei 2-alchil şi arilindandionilor, material ce are o importanţă mare pentru sinteza derivaţilor 2-nitroindandionului 1,3.

Cartea are 182 pagini şi este împărţită în şase capitole. Fiecare capitol cuprinde la început o descriere amănunţită critică a metodelor cunoscute, privind problema tratată; urmează apoi o serie de exemple concrete de preparare de nitroderivaţi, exemple descrise în amănunt. Capitolele se încheie cu o bibliografie bogată.

Cele şase capitole au următoarele titluri:

1. Nitrarea compuşilor cu grupare metilenică activă.
2. Nitrarea beta-dicetonelor ciclice.
3. Compuşi cu grupare nitrometilică monoacilată.
4. Sinteza nitrocompuşilor primari prin dezacilarea grupării nitrometilice.
5. Mecanismul solvolizei legăturii carbon-carbon în alfa-nitrocetone.
6. Metode de obţinere a unor derivaţi de indandion-1,3.

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

Ritmul de dezvoltare al producţiei industriale depăşeşte considerabil sarcinile medii anuale prevăzute în planul septenal. Planul producţiei industriale pe anul 1959 a fost depăşit cu aproximativ 4%. În comparaţie cu anul 1958 în anul 1959 producţia mijloacelor de producţie a sporit cu 12%, iar producţia bunurilor de consum cu 10,5%. În ceea ce priveşte agricultura, recoltele globale de cereale, sfeclă de zahăr şi alte culturi sînt mai mari decît recolta medie anuală din ultimii cinci ani.

Anul acesta constituie pentru economia Uniunii Sovietice un nou mare pas pe calea înfăptuirii septenalului. Producţia industrială globală va creşte în acest an, în comparaţie cu anul trecut, cu 8,1%. Se vor produce circa 65 milioane t oţel, 105 milioane t minereuri de fier şi 144 milioane t ţiţei, ceea ce reprezintă un spor de aproape 15 milioane t ţiţei în comparaţie cu anul 1959. În anul acesta vor fi date în funcţiune primele cuptoare Martin de cîte 600 t, automatizate, precum şi cîteva mari funale, printre care un furnal cu un volum util de 2 000 m^3.

Pentru industria chimică, planul pe anul 1960 prevede un ritm şi mai accentuat de dezvoltare decît cel de pînă acum.

În ceea ce priveşte producţia de energie electrică, aceasta va atinge în anul 1960, 291 miliarde kWh, ceea ce reprezintă un spor de 11,2% faţă de anul 1959. Agricultura Uniunii Sovietice se dezvoltă vertiginos. Anul acesta, recolta globală de cereale va fi de aproximativ 9,3 miliarde puduri, iar producţia de carne va creşte pînă la 10,6 milioane t. În ceea ce priveşte producţia de lapte, aceasta va atinge aproximativ 72 milioane t, ceea ce reprezintă 336 kg lapte pe cap de locuitor, faţă de 330 kg cît s-a obţinut în S.U.A. în anul 1958.

Volumul investiţiilor capitale atinge în acest an 255,5 miliarde ruble, din care 40% se repartizează pentru dezvoltarea regiunilor răsăritene ale Uniunii Sovietice. În aceste regiuni în anul acesta se vor produce metale feroase şi energie electrică în cantităţi mai mari decît s-au produs în întreaga Uniune Sovietică acum 11 ani.

În ceea ce priveşte productivitatea muncii, aceasta va spori în anul 1960 cu 5,8%, iar venitul naţional va spori cu aproximativ 9%. În anul acesta se prevede desăvîrşirea trecerii muncitorilor şi funcţionarilor din toate ramurile economiei naţionale la ziua de muncă de şapte ore.

În ceea ce priveşte construcţia de locuinţe, în anul acesta se vor construi prin fonduri alocate de stat, aproximativ 2,4 milioane apartamente, în care se vor muta aproximativ 10 milioane persoane. În afară de aceasta, se vor construi de către colhoznici un milion de case de locuit.

Numărul de ingineri ce vor absolvi anul acesta instituţiile de învăţămînt superior va fi de 119 000, adică de 3,5 ori mai mare decît cel al inginerilor absolvenţi în S.U.A. în anul 1958.

Uniunea Sovietică va lărgi în anul acesta legăturile comerciale reciproce avantajoase şi alte legături economice cu ţările străine. Din cele 383 de întreprinderi şi obiective industriale pentru care Uniunea Sovietică acordă ajutor tehnic în 22 de ţări, 288 obiective vor fi construite în ţările socialiste, iar 95 în ţări slab dezvoltate din punct de vedere economic. Cele mai mari livrări de utilaje complete se vor face în R. P. Chineză, Polonia, Romînia şi Bulgaria.

Ritmul de dezvoltare al industriei sovietice în raport cu cel al industriei din S.U.A. reiese evident din următoarele exemple :

În aceşti doi ani, producţia de oţel a U.R.S.S. sporeşte cu 10 milioane t (de la 54,9 la 64,9 milioane t) în timp ce Statele Unite au avut nevoie pentru a obţine aceeaşi creştere a nivelului producţiei de oţel, de 12 ani.

Producţia de energie electrică sporeşte în aceeaşi perioadă cu 56 miliarde kWh (de la 235,4 la 291,15 miliarde kWh) în timp ce americanii au avut nevoie de cinci ani pentru a realiza o creştere similară.

Extracţia de ţiţei în U.R.S.S. sporeşte cu 31 milioane t în doi ani (de la 113,2 la 144 milioane t) în timp ce Statele Unite au realizat această creştere în nouă ani.

Producţia globală industrială a Uniunii Sovietice a crescut în decurs de şapte ani (1952—1958) de 2,1 ori, cu un ritm mediu anual de creştere de aproape 11,5% în timp ce producţia globală industrială a S.U.A. a crescut în aceeaşi perioadă cu numai 11,7%, avînd un ritm mediu anual de creştere de 1,6%.

Toate aceste fapte permit să se prevadă cu certitudine că planul septenal nu numai că va fi îndeplinit, ci va fi considerabil depăşit.

*

Gazeificarea subterană a cărbunilor preconizată de D. I. Mendeleev se extinde masiv în bazinul carbonifer din Donet, Asia Mijlocie, Nipru precum şi în apropierea Moscovei, unde anul trecut a intrat în funcţiune o instalaţie de mare capacitate. În bazinul Angren din Uzbechistan a intrat în funcţiune cea mai mare instalaţie de gazeificare subterană din lume. Această instalaţie valorifică

un zăcămînt de lignit ale cărui rezerve depăşesc 45 milioane t şi care se află situat la o adîncime de 120 m. Punerea în funcţiune a acestei staţii s-a realizat cu ajutorul descărcărilor electrice la tensiuni înalte. Această staţie va produce peste două miliarde de m^3 de gaze combustibile anual, care vor alimenta în principal centrala termoelectrică de la Angren.

*

În apropierea localităţii Pavlodar din nordestul Kazahstanului, se va pune în funcţiune în anul 1963 cea mai mare uzină de aluminiu din lume. Această uzină, care va prezenta un înalt grad de automatizare, foloseşte în pregătirea bauxitei un nou procedeu de sinterizare.

*

În cursul anului trecut a început construcţia uzinei de aluminiu de la Sumgait din Azerbaidjan, care va intra în funcţiune în anul 1963 cu capacitatea de producţie planificată pentru sfîrşitul septenalului.

*

În sudul Kustanaiului—Kazahstan—geologii sovietici au descoperit o nouă regiune petroliferă, care se întinde pe o lungime de 150 km şi pe o lăţime de 5 km. Primele puţuri forate pînă la o adîncime de 520 m au făcut să ţîşnească ţiţeiul.

*

În Başchiria se folosesc ca rezervoare subterane de petrol grotele formate de ape în zăcăminte de sare. Aceste cavităţi care au o adîncime de 700—800 m constituie rezervoare foarte economice pentru depozitarea produselor petrolifere.

*

Un foarte bogat zăcămînt de gaze naturale s-a descoperit recent la poalele masivului Baubaşata. Prin exploatarea acestui zăcămînt, producţia de gaze naturale a Kirghiziei a crescut în anul trecut de 42 ori în raport cu anul 1958. Pentru o valorificare cît mai completă a acestui zăcămînt, se construieşte o importantă reţea de conducte între localităţile Taşkent-Frunze-Alma-Ata, care va deservi şi numeroase industrii şi alte aşezări.

* * *

ŞTIRI DIN R.P. BULGARIA

Pe malul Mării Negre a început încă din anul trecut construcţia unei importante rafinării de petrol care va produce anual 253 000 t benzină şi 180 000 t motorină, precum şi alte derivate, folosind atît ţiţeiul indigen, cît şi ţiţeiul importat din U.R.S.S.

ŞTIRI DIN R.P. UNGARĂ

În cursul anului trecut s-a elaborat un foarte economic procedeu pentru economisirea căldurii din gazele de ardere, care conţin importante cantităţi de căldură atunci cînd sînt evacuate la coş. Astfel, dacă gazele de ardere au la baza coşului 900—1 000°C, căldura acestora poate fi preluată introducînd de sus în jos în circuit continuu granule de nisip care se încălzesc astfel pînă la 800—900°C. Nisipul încălzit cedează căldura unui curent de aer, care poate servi ca agent de încălzire sau poate fi utilizat gata preîncălzit pentru combustie.

* * *

ŞTIRI DIN R.P. POLONĂ

De acum cinci ani, de cînd în Polonia s-au descoperit primele zăcăminte mari de sulf, exploatarea şi valorificarea sistemaitică a acestui element a făcut ca Polonia să se situeze acum printre cele mai mari ţări producătoare de sulf din lume. Pritre instalaţiile noi şi în curs de construcţie pentru prelucrarea zăcămintelor de sulf trebuie menţionate cele de la Machov, care vor produce în anul 1961 100 000 t sulf pur, iar în anul 1965 400 000 t. Tot la Machov, în 1961 va intra în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de producţie de 100 000 t, producţie care va spori de cinci ori pînă în anul 1965.

În ceea ce priveşte zăcămintele de la Piaszczno a căror producţie a atins anul trecut circa 100 000 t sulf, producţia lor se va dezvolta de 22 ori pînă la anul 1965.

În anul 1962 va intra în funcţiune o nouă uzină de acid sulfuric, cu o capacitate de 200 000 t/an, care va produce 600 000 t/an superfosfat.

* * *

ŞTIRI DIN R. CEHOSLOVACĂ

Anul trecut a intrat în funcţiune o instalaţie experimentală pentru fabricarea alcoolului etilic prin sinteză, folosind ca materii prime gazele reziduale rezultate de la hidrogenarea cărbunilor. Pe baza rezultatelor ce se vor culege, pînă în anul 1963 va intra în funcţiune o instalaţie industrială de alcool de sinteză, care va asigura materia primă necesară fabricării cauciucului sintetic în R. Cehoslovacă.

*

În ultimii şase ani, industria chimică cehoslovacă a cunoscut importante succese. Astfel, producţia de îngrăşăminte azotoase a crescut de la 35 400 t în 1953 la 107 100 t în 1958, cea de îngrăşăminte fosfatice de la 70 100 t la 119 800 t, iar cea de acid sulfuric de la 311 400 t la 930 000 t în aceeaşi perioadă. Producţia de carbonat de sodiu a crescut de la 84 100 t în 1953 la 93 000 t în anul 1958.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

91. APĂ OXIGENATĂ — H_2O_2
(urmare)

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi, pentru obţinerea unei tone de apă oxigenată 30%, sînt următoarele :

Amoniac	22,6 kg ;
Acid sulfuric	27,2 kg ;
Apă demineralizată	815 m^3 ;
Energie electrică	5 700 kWh ;
Abur	7,6 t.

b) Prin oxidarea alchilhidroantrachinonelor, ca de exemplu etilhidroantrachinona obţinută prin reducerea etilantrachinonei cu hidrogen, în prezenţa paladiumului drept catalizator într-un solvent organic. Etilhidroantrachinona astfel obţinută este oxidată cu ajutorul aerului sau oxigenului barbotat în soluţie la 30—60°C cu formare de apă oxigenată în concentraţii de 5—6 g/l şi etilantrachinonă. Aceasta din urmă, separată, este supusă unei noi hidrogenări şi refolosită în circuit.

Din masa de reacţie în care rezultă, apa oxigenată este extrasă cu o cantitate mică de apă, obţinîndu-se direct o soluţie de 20—25% H_2O_2, care poate fi adusă apoi la concentraţia dorită prin distilare fracţionată ca şi în procedeul anterior. Randamentul în apă oxigenată faţă de hidrogenul consumat (singurul agent chimic efectiv consumat) este de 90%.

Consumurile specifice pentru obţinerea unei tone de apă oxigenată de 25% sînt următoarele :

Oxigen	150 m^3 ;
Hidrogen	200 m^3 ;
Etilantrachinonă	pierderi mecanice mici ;
Solvent	pierderi mecanice mici ;
Apă	0,7 m^3.

c) Prin tratarea peroxidului de bariu cu acid sulfuric cu formare de apă oxigenată şi sulfat de bariu insolubil, peroxidul de bariu obţinîndu-se prin încălzirea oxidului de bariu cu aer la 600°C.

Utilizări : Aproximativ 40% din întreaga producţie de apă oxigenată este consumată de industria textilă, alte 20% de industria hîrtiei şi celulozei şi o cantitate cel puţin tot atît de mare de către industria chimică. Alţi consumatori sînt industria cauciucului, industria farmaceutică etc.

În industria chimică, apa oxigenată a început să fie utilizată în ultimii ani din ce în ce mai mult în obţinerea epoxizilor, în fabricarea peroxizilor folosiţi drept catalizatori în reacţii de polimerizare, în oxidările organice, ca agent de spumare în obţinerea maselor plastice şi răşinilor sintetice spumoase.

Datorită creşterii rapide a consumului de apă oxigenată din ultimii ani, numărul de noi unităţi ce se construiesc pe plan mondial creşte an de an. Procedeul cel mai economic este de departe cel de autooxidare a alchilhidroantrachinonelor pentru care, în vederea găsirii unor soluţii cît mai ieftine, s-au elaborat zeci de variante, toate făcînd obiectul a tot atîtor brevete.

În paralel se încearcă la nivel semi-industrial şi alte procese de oxidare organică cu formare în paralel de apă oxigenată, care să ducă şi la o valorificare directă a produsului rezultat. In acest sens se indică, de exemplu, oxidarea alcoolului izopropilic cu formare de apă oxigenată şi acetonă.

În orice caz, instalaţii noi pentru fabricarea apei oxigenate cu ajutorul peroxidului de bariu nu se fac decît foarte puţine şi numai cînd există o necesitate acută pentru sulfatul de bariu rezultat ca subprodus, iar instalaţii electrolitice, de asemenea, se construiesc într-o măsură mult mai redusă, datorită investiţiilor mari pe care le necesită.

92. HIPOCLORITUL DE CALCIU — $Ca(OCl)_2$

Se obţine prin clorurarea laptelui de var cu un conţinut de 400 g/l $Ca(OH)_2$, la temperatura de 35—45°C, sub agitare şi răcire urmată de separarea hipocloritului de calciu precipitat prin centrifugarea şi uscarea produsului rezultat la 80—100°C.

Dacă clorurarea se opreşte într-o fază incipientă, se formează cristale de hipoclorit de calciu bibazic $Ca(OCl)_2 . 2Ca(OH)_2$ care, sepa-

rate şi uscate prezintă o mare stabilitate, sînt lipsite practic de clorură de calciu şi de apă, dar au un conţinut relativ redus de clor activ (40%), fapt ce determină ca această sare să nu fie utilizată decît în puţine cazuri în scopuri industriale.

Dacă clorurarea este dusă mai departe, hipocloritul de calciu bibazic în suspensie este trecut în hipocloritul de calciu bazic — 3 $Ca(OCl)_2$-2$Ca(OH)_2$ — care cristalizează şi al cărui conţinut în clor activ este între 60 şi 70%.

Utilizări : Datorită punerii în libertate a oxigenului în stare atomică prin descompunere, hipocloritul de calciu este folosit ca agent de albire în industria hîrtiei şi celulozei, precum şi în industria textilă, şi ca dezinfectant al apelor potabile şi al celor reziduale.

Datorită faptului că în comparaţie cu clorura de var, hipocloritul de calciu are o activitate oxidantă aproape dublă, o umiditate scăzută şi o stabilitate care permite păstrarea lui vreme îndelungată, acesta începe să fie din ce în ce mai mult solicitat ca agent de albire în locul clorurii de var. Dificultăţile de ordin tehnologic, legate în special de filtrarea şi uscarea produsului, fac însă ca pînă acum preţul unui kilogram de clor activ să fie ceva mai ridicat în cazul folosirii hipocloritului de calciu, decît la clorura de var.

Cu toate acestea, producţia mondială de hipoclorit de calciu creşte an de an, în primul rînd datorită stabilităţii produsului şi apoi datorită faptului, nu lipsit de importanţă, că faţă de kilogramul de clor activ consumat de beneficiari, balastul ce se vehiculează este de 0,6—0,9 kg/kg în cazul hipocloritului de calciu, faţă de 2,5—3 kg/kg, cît este pentru clorura de var.

93. HIDROXILAMINA — NH_2OH

a) Se obţine prin reducerea azotitului de sodiu cu ajutorul bisulfitului de sodiu şi al bioxidului de sulf, cu formare în prima etapă, la temperaturi între 0 şi 3°C, a hidroxilamindisulfonatului de sodiu, care apoi este hidrolizat la temperaturi între 90 şi 95°C, timp de 0,5—2 ore, cu formare de sulfat de hidroxilamină şi sulfat de sodiu. *Randament* 90%.

Consumurile specifice pentru obţinerea unei tone de sulfat de hidroxilamină sînt următoarele :

Nitrit de sodiu	753 kg ;
Bisulfit de sodiu (22,5% SO_2)	5 040 kg ;
Bioxid de sulf lichid	1 792 kg.

b) Prin tratarea nitroderivaţiilor alifatici cu soluţii concentrate de acizi minerali, de exemplu, din nitrometan sau din nitroetan, cu soluţii de acid clorhidric, cu formare de hidroxilamină şi acid formic, respectiv acid acetic, la 100—150°C.

c) Prin reducerea oxidului de azot cu ajutorul hidrogenului în prezenţă de platină drept catalizator, suspendat în acizi minerali la temperaturi de 0—10°C. *Randament* 67—78%.

d) Prin reducerea electrolitică a acidului azotic în amestec cu acidul sulfuric, într-o celulă cu diafragmă, care să împiedice oxidarea produsului format şi cu manta de răcire. Densitatea de curent la catod este de circa 10—25 A/dm^2. Drept catod se foloseşte amalgamul de plumb sau mercurul, iar drept anod plumbul, care în soluţie de acid sulfuric se acoperă cu un strat de PbO_2. Concentraţia acidului sulfuric în spaţiul anodic nu trebuie să depăşească 25%.

Randamentul de curent este 77—88%, iar randamentul în sulfat de hidroxilamină 75—80%. Temperatura de lucru nu trebuie să depăşească 20°C pentru a evita descompunerea hidroxilaminei formate. Concentraţia în sulfat de hidroxilamină formată variază între 186 şi 248 g/l, în funcţie de concentraţiile iniţiale de acid sulfuric şi acid azotic folosite.

Consumul de materii prime pentru o tonă de sulfat de hidroxilamină este :

Acid azotic (98%)	1 000 kg ;
Acid sulfuric (75%)	950 kg ;
Energie electrică	19 000 kWh.

Utilizări : Ani de-a rîndul hidroxilamina a fost folosită la sinteza unor produse de consum mic, cum sînt dimetilglioxima şi izonitroxiacetanilida. O dată cu introducerea în producţie industrială a fibrelor sintetice de tip capron, importanţa hidroxilaminei a crescut considerabil, întrucît în sinteza caprolactamei ea este folosită sub formă de sulfat la trecerea ciclohexaminei în ciclohexanonoximă, a cărei producţie mondială depăşeşte ordinul sutelor de tone anual.

De aceea, o fabricaţie cît mai economică a hidroxilaminei de calitate corespunzătoare consumatorului ei principal (caprolactama) a impus abandonarea primului procedeu folosit de altfel ani de-a rîndul, în favoarea celui electrolitic, care în afară de faptul că duce la un produs de puritate corespunzătoare, este şi mult mai economic, atît ca investiţii, cît şi ca preţ de revenire. Toate aceste avantaje au dus la situaţia ca procedeul electrolitic, deşi recent pus la punct, să înceapă să fie industrializat din ce în ce mai mult, în timp ce celelalte procedee nu cîştigă un teren corespunzător proporţional cu creşterea producţiei mondiale de hidroxilamină.

94. **METILETILCETONA** — $CH_3COCH_2CH_3$

a) Se obţine prin dehidrogenarea alcoolului butilic secundar, care constă din trecerea acestuia sub formă de vapori supraîncălziţi printr-un reactor conţinînd, drept catalizator, oxid de zinc sau alamă la temperaturi variind între 400 şi 550°C, la presiune atmosferică. După ce sînt trecute prin reactor, gazele sînt răcite printr-un schimbător de căldură cu solă, iar pentru reţinerea urmelor de alcool sau cetonă antrenate, sînt trecute printr-un scurber cu apă sau cu un solvent oarecare.

Produsele condensate sînt trecute într-o coloană de distilare şi supuse unei fracţionări, din care rezultă metiletilcetona cu randament de 85—90% faţă de cantitatea de alcool butilic secundar folosită. Alcoolul butilic separat în coloana de distilare este reintrodus în fabricaţie.

Consumul specific de alcool butilic secundar pentru o tonă de metiletilcetonă este de 1 065 kg.

b) Metiletilcetona se mai poate obţine şi prin distilarea acetil-acetatului de metil în prezenţa acidului sulfuric, procedeu astăzi învechit şi devenit neeconomic.

Utilizări: Metiletilcetona se foloseşte practic integral ca solvent, îndeosebi pentru lacurile pe bază de nitroceluloză, datorită temperaturii relativ joase de fierbere (79,6°C). De asemenea, este din ce în ce mai larg utilizat ca solvent pentru răşinile vinilice, precum şi ca solvent de deparafinare al uleiurilor lubrifiante. În ceea ce priveşte procedeul cel mai economic de fabricare, dehidrogenarea catalitică a alcoolului izobutilic a devenit, datorită preţului de revenire relativ redus al materiei prime şi al investiţiilor reduse ale instalaţiei, unicul procedeu de fabricare. Capacităţile uzuale ale noilor instalaţii recent construite variază între 12 000 şi 20 000 t/an metiletilcetonă.

95. **METILIZOBUTILCETONA** — $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH_3$

a) Se obţine din acetonă, prin diacetoxalcool şi oxid de mesitil. Acetona este condensată în fază lichidă, în prezenţa unui catalizator alcalin, la temperaturi variind între 0 şi 20°C, cu formare de diacetonalcool. Acesta este dehidratat în prezenţa unui acid, la temperaturi variind între 100 şi 120°C, cu formare de oxid de mesitil şi apă. Oxidul de mesitil este hidrogenat în fază de vapori, în prezenţa unui catalizator de nichel sau cupru, la temperaturi variind între 120 şi 165°C, cu formare de metilizobutilcetonă, precum şi de alte produse secundare, din care metilizobutilcetona se separă prin distilare fracţionată.

Randamentul în metilizobutilcetonă faţă de cantitatea de acetonă folosită variază între 70 şi 80%.

Consumurile specifice teoretice de acetonă şi de hidrogen pentru o tonă de metilizobutilcetonă sînt:

Acetonă	1 050 kg
Hidrogen	202 Nm^3

b) Un nou procedeu sovietic recent industrializat, care porneşte tot de la acetonă, constă din prepararea directă a oxidului de mesitil cu randamente destul de mari, în aparatură simplă. Procedeul se bazează pe condensarea catalitică a acetonei cu amoniac, la temperatura de 70—85°C şi la presiuni de 8—10 at, cu formare de 2, 2, 4, 4, 6-pentametil-2, 3, 4, 5-tetrahidropirimidină, cu un randament de 72—74%, urmată de hidroliza acesteia la 85°C, cu formare de oxid de mesitil cu un randament de 60% faţă de acetonă. Amoniacul se recuperează la hidroliză, în proporţie de minimum 80% şi se reintroduce în circuit, iar acetona formată la hidroliză este suficient de pură şi se foloseşte din nou în sinteză.

Oxidul de mesitil obţinut prin simpla distilare a hidrolizatului este supus hidrogenării la presiune atmosferică, cu hidrogen, în prezenţa nichelului Raney, obţinîndu-se metilizobutilcetona, cu un randament de hidrogenare de 95%.

c) Un procedeu şi mai nou, tot sovietic, porneşte de asemenea de la acetonă prin hidrogenare directă, folosind ca sursă alcoolul izopropilic care prin încălzire se dehidrogenează, cu formare de acetonă şi hidrogen. La temperatura de 300°C, un amestec de alcool izopropilic-acetonă în raport 1 : 1 duce la formarea de metilizobutilcetonă 26%, acetonă 60% şi de izobutil-cetonă 6,4%, la o singură trecere a amestecului de vapori, randamentul în metilizobutilcetonă în raport cu acetona luată pentru reacţie fiind de 77%. Catalizatorul folosit este nichelul activat.

Acetona nereacţionată este reintrodusă în circuit în amestec cu o nouă cantitate de alcool izopropilic.

Utilizări: Metilizobutilcetona este un foarte bun solvent pentru nitroceluloză, răşini vinilice, D.D.T., 2,4-D şi folosită ca atare în întregime. De asemenea, metilizobutilcetona este folosită pentru recuperarea uraniului din procesele de fisiune nucleară.

(va urma)

TIEx25

Pentru spălarea

lînii, s-a folosit la timpul său, ca material auxiliar preţios, urina. Astăzi, agenţii noştri de spălare moderni

DITALAN **LIMPIGEN** **JABOSOL**

cruţă munca prin excelenta lor putere de spălare. Ei menajează ţesătura textilă preţioasă şi permit obţinerea unor articole curate şi inodore. Cercurile de specialitate apreciază produsele garantate

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

„VIZITAŢI TÎRGUL DE PRIMĂVARĂ DE LA LEIPZIG DE LA 28.02. — 8.03.1960"

Ingineri şi tehnicieni chimişti!

Ridicarea necontenită a nivelului tehnico-profesional este o sarcină de frunte a cadrelor tehnice în lupta pentru construirea socialismului în patria noastră. „Revista de Chimie" vă ajută la realizarea acestor sarcini.

Abonaţi-vă pe anul 1960 la „Revista de Chimie"

Revista publică articole scrise de specialiştii noştri din toate sectoarele industriei chimice. În revistă găsiţi un bogat material informativ asupra noutăţilor din industria chimică din ţară şi de peste hotare.

Abonamentele se pot face la filialele şi subfilialele ASIT, precum şi prin mandat poştal la adresa:

Publicaţiile Tehnice ASIT, Bucureşti, Calea Victoriei nr. 118, Raionul I. V. Stalin (cont virament 070134 B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin).

Activişti ai cercurilor ASIT din întreprinderi şi instituţii!

Redacţia „Revistei de Chimie" va premia pe acei tovarăşi care vor face cele mai multe abonamente pentru revistă.

NICI UN INGINER SAU TEHNICIAN CHIMIST FĂRĂ ABONAMENT LA „REVISTA DE CHIMIE"!

EDITURA TEHNICĂ

ÎN CURÎND VOR APĂREA

A. P. RUȚCOV : **Chimia coloidală** Trad. I. rusă, nivel superior, aprox. 28 pag., lei 11.

R. MIHAIL : **Prelucrarea maselor plastice**, Nivel mediu, 460 pag., lei 13,40.

B. IUKELSON : **Tehnologia sintezei organice de bază**, Trad. I. rusă, nivel mediu, aprox. 544 pag., lei 21.

A. I. ȘAPIRO : **Tehnologia reparării utilajelor în uzinele chimice**, Trad. I. rusă, nivel superior, aprox. 400 pag., lei 21,50.

B. I. BONDARENKO : **Instalații de cracare catalitică**, Trad. I. rusă, nivel superior, aprox. 336 pag., lei 14,75.

EM. BRATU : **Operații și utilaje din industria chimică**, Vol. I, nivel superior, aprox. 640 pag., lei 36.

I. M. HAIS, K. MACEK : **Cromatografia pe hîrtie.** Trad. I. cehă, nivel superior, 828 pag., lei 37,60.

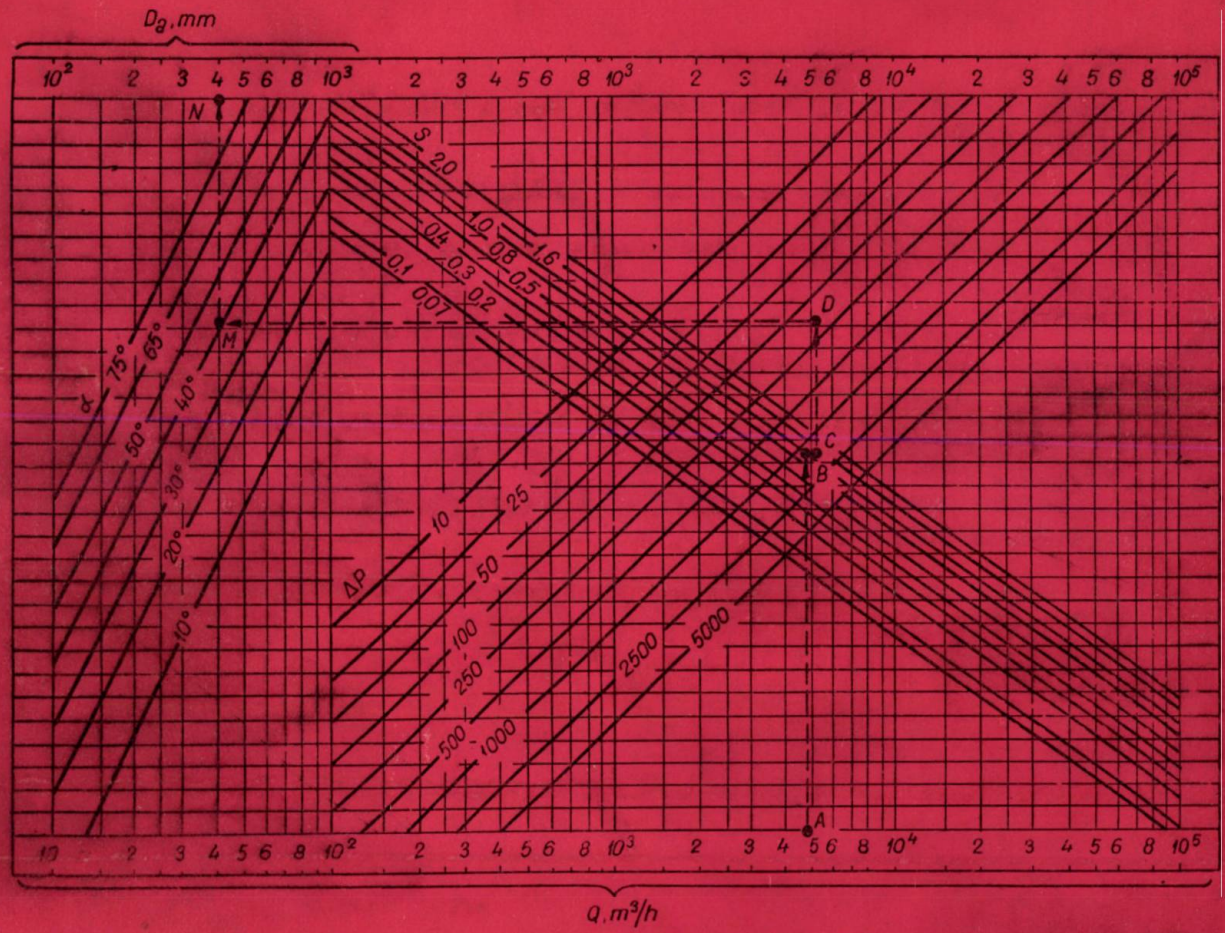
Pentru a se asigura prioritatea lucrărilor originale, Revista de Chimie va publica cu precădere rezultatul cercetărilor autorilor sub formă de articole rezumative de cel mult două pagini manuscris.

★

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția : București, str. Ion Chica nr. 3. Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și Casieria : Calea Victoriei nr. 118 Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor și subfilialelor A. S. I. T. din întreaga țară precum și prin responsabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicațiile Tehnice A. S. I. T. 070124 R.P.R. Filiala I. V. Stalin Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

NOMOGRAMA

pentru calculul capacității de trecere a ajutajelor de strangulare pentru reglarea curenților de gaze de joasă presiune



După **„Himiceskaia promîşlennost,** nr. 3/1958

Exemplu de folosire

Fie debitul $Q = 4\,800$ m³/h ; greutatea specifică a gazului S ($\gamma_{gaz}/\gamma_{aer}$) = 1,4 ; căderea de presiune în ajutajul de strangulare $\Delta P = 150$ kg/m² ; unghiul de rotire al ajutajului $\alpha = 42°$.

Din punctul *A* de pe axa absciselor, care reprezintă $Q = 4\,800$ m³/h se ridică o perpendiculară pînă la dreapta $S = 1$; din punctul de intersecție *B* se duce o paralelă la axa absciselor pînă la intersecția cu dreapta $S = 1{,}4$ (punctul *C*). Din punctul *C* se duce o perpendiculară la axa absciselor pînă la intersecția cu dreapta $\Delta P = 150$ kg/m² (punctul *D*) ; din punctul *D* se duce o paralelă pînă la intersecția cu dreapta unghiului de rotire al ajutajului $\alpha = 42°$ (punctul *M*). Din punctul de intersecție *M* se duce o perpendiculară pe scara diametrelor secțiunii convenționale de trecere a ajutajului D_a și se găsește punctul *N* care reprezintă diametrul căutat $D_a = 400$ mm.

C. 2571 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — București

Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERATIVA

R

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 3 p. 129 – 192, Bucureşti, martie 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 3, martie 1960

CUPRINS

	Pag.
Gh. Hagymaş, Aspecte generale privind coroziunea şi protecţia metalelor	129—137
E. Ruckenstein şi I. Teoreanu, Cu privire la transferul de căldură sau de materie dintre particule şi fluid într-un strat fluidizat	137—143
I. Peteu, Gh. Uţă şi V. Săvulescu, Soda grea	144—147
M. Sorin, Polietilena sulfoclorurată	148—151
D. Săndulescu, L. Stănescu şi Al. Gh. Ionescu, Studiul catalizatorilor prin cromatografia de gaze	151—155
N. Anghelescu şi I. Burlacu, Din problemele fabricării ierbicidului 2,4-D	155—158
M. Renert, I. Grosu şi S. Pancu, Proiectarea şi tipizarea utilajului chimic	159—165
Em. Bratu, Influenţa condiţiilor tehnologice de exploatare asupra construcţiei utilajului chimic şi principalele tendinţe de dezvoltare a utilajului în tehnologia chimică modernă	165—171
Rubrica tînărului inginer	
Gh. Balica, Despre derivaţii acidului *p*-aminosalicilic	171—173
LABORATOR	
D. Ceauşescu, O metodă îmbunătăţită pentru determinarea nitraţilor în apă, prin adaos de indigocarmin în exces şi retitrare manganometrică	174—175
Alex. Polizu, Analiza pestoxului	175—177
CRONICĂ	178—180
SCURTE REFERATE	180—181
DIN ACTIVITATEA ASIT	182—186
DOCUMENTARE	187—188
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE	189—190
INDICI TEHNICO-ECONOMICI	191—192

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuş**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan.**

E 1446

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Г. Хагимаш, Общие аспекты коррозии и защита металлов 129–137
Е. Рукенштейн и И. Теоряну, О передаче тепла или вещества между частицами и флюидом в кипящем слое 137–143
И. Петэу, І. Уца и В. Савулеску, Тяжелая сода 144–147
М. Сорин, Сульфохлорированный полиэтилен 148–151
Д. Сандулеску, Л. Стэнеску и А. Г. Ионеску, Исследование катализаторов газовой хроматографией. I. Хроматографическая характеристика окисловых катализаторов для полимеризации олефинов 151–155
Н. Ангелеску, И. Бурлаку, О некоторых вопросах производства гербицида 2,4 – D . 155–158
М. Ренерт, И. Гросу, С. Панку, Проектирование и типизация химического оборудования 159–165
Э. Брату, Влияние технологических условий эксплуатации на конструкцию химического оборудования и основные направления в развитии химической промышленности . . . 165–171

Справочник молодого инженера

Г. Балика, О производных п-аминосалициловой кислоты 171–173

ЛАБОРАТОРИЯ

Д. Чаушеску, Усовершенствованный способ определения нитратов в воде добавлением индигокармина в избытке и манганометрическим титрованием 174–175
А. Полизу, Анализ пестокса 175–177
ХРОНИКА 178–180
КРАТКИЕ РЕФЕРАТЫ 180–181
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ 182–186
ДОКУМЕНТАЦИЯ 187–188
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ 189–190
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ 191–192

BIBLIOTEKA GŁÓWNA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1833

Е. Рукенштейн и И. Теоряну: **О передаче тепла или вещества между частицами и флюидом в кипящем слое.**

Рассматривается механизм передачи тепла или вещества между частицами и флюидом в кипящем слое. Для гомогенной флюидизации авторы предлагают уравнения

$$Nu = 0{,}426\ Re^{0{,}30}\ Pr^{1/3}\ Ar^{0{,}17} \qquad Re\,Ar^{-0.4} < 2{,}15$$
$$Nu = 0{,}943\ Re^{-1}\ Pr^{1/3}\ Ar^{0{,}69} \qquad Re\,Ar^{-0{,}4} > 2{,}15$$

Для случая негомогенной флюидизации авторам удалось объяснить причину получения малых значений коэффициента теплопередачи.

Д.К. 536.24 : 66.096.5
Rev. Chim. 11, 3, p. 136

М. Сорин: **Сульфохлорированный полиэтилен.**

Сульфохлорированный полиэтилен представляет собой новый тип синтетического каучука. Несмотря на его недавнее появление на промышленном рынке, этот продукт обратил на себя внимание благодаря его особым свойствам.

При сульфохлорировании этилена низкого и среднего давления получаются продукты, химически гораздо более устойчивые чем из полиэтилена высокого давления.

Д.К. 678.743 : 547.269.351
Rev. Chim. 11, 3, p. 148

М. Ренерт, И. Гросу, С. Панку: **Проектирование и типизация химического оборудования.**

Обсуждаются некоторые вопросы конструирования химического оборудования в Румынии.

Д.к. 66.023/.026.001 : 338.04
Rev. Chim. 11, 3, p. 159

Д. Сандулеску, Л. Стэнеску и А. Г. Ионеску: **Исследование катализаторов газовой хроматографией.**

Заметка I. Хроматографическая характеристика окисловых катализаторов для полимеризации олефинов.

Описана установка газовой хроматографии, использованная при исследовании катализаторов из кремнезема — глинозема — окиси хрома. Указаны экспериментальные данные по этилену и пропилену в случае чистой и пропитанной окисью хрома основы, в различных условиях активирования.

Д.К. 545.844 : 66.097 : 678.742
Rev. Chim. 11, 3, p. 151

Н. Ангелеску и И. Бурлаку: **О некоторых вопросах производства гербицида 2,4—D.**

Авторы отмечают ряд трудностей возникающих при получении гербицида 2,4 — D, устранение которых должно вести к снижению себестоимости продукции, росту производительности установки и качественному улучшению готового продукта.

Д.К. 632.954
Rev. Chim. 11, 3, p. 155

Э. Брату: **Влияние технологических условий эксплуатации на конструкцию химического оборудования и основные направления в развитии химической промышленности.**

В статье подчеркивается важное значение химической промышленности, комплексность вопросов связанных с конструкцией современного химического оборудования и необходимость тесного сотрудничества между различными техническими специальностями, в основном между инженерами-химиками и механиками.

Д.К. 66.023/.026.002.2 : 66.01
Rev. Chim. 11, 3, p. 165

Д. Чаушеску: **Усовершенствованный способ определения нитратов в воде добавлением индигокармина в избытке и манганометрическим титрованием.**

Описывается усовершенствование ранее предложенного способа. Показан несложный и удобный способ окисления восстанавливающих веществ, мешающих проведению определения: окисление $KMnO_4$ в щелочной среде, окисление непрореагировавшего $KMnO_4$ со щавелевой кислотой.

Д.К. 546.175 : 547.758.5 : 545.22
Rev. Chim. 11, 3, p. 174

А. Полизу: **Анализ пестокса.**

Данный метод применим для определения биологически активных компонентов в технических или кондиционированных продуктах. Способ отличается несложностью и быстрым выполнением, а также возможностью применения в любой лаборатории. Погрешность метода ± 0,7% для ОМПА и ± 2,30% для ДМТПА.

Д.К. 632.951
Rev. Chim. 11, 3, p. 175

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Gh. Hagymaş, Allgemeine Aspekte der Korrosion und des Metallschutzes	129—137
E. Ruckenstein und I. Teoreanu, Über die Wärme- oder Massenübertragung zwischen Partikeln und einem Fluid in einer Wirbelschicht	137—143
I. Peteu, Gh. Uţă und N. Săvulescu, Schwere Soda	144—147
M. Sorin, Sulphochloriertes Polyäthylen	148—151
D. Săndulescu, L. Stănescu und Al. Gh. Ionescu, Das gaschromatographische Studium von Katalysatoren. *1.* Die chromatographischen Charakteristisken der Oxydkatalysatoren für die Polymerisierung der Olefinen	151—155
N. Anghelescu und I. Burlacu, Einige Probleme der Herstellung des Unkrautbekämpfungsmittels 2,4-D	155—158
M. Renert, I. Grosu und S. Pancu, Die Projektierung und Typisierung des chemischen Apparatebaues	159—165
Em. Bratu, Der Einfluss der technologischen Betriebsbedingungen auf den chemischen Apparatebau und die wichtigsten Entwicklungslinien der chemischen Industrie	165—171
Der Berufsführer des jungen Ingenieuren	
Gh. Balica, Über die Derivate der *p*-Aminosalicylsäure	171—173
LABORATORIUM	
D. Ceauşescu, Eine verbesserte Methode für die Bestimmung von Nitraten in Wasser durch Zusatz eines Uberschuses an Indigocarmin und manganometrische Retitrierung	174—175
Alex. Polizu, Die Bestimmung von Pestox	175—177
CHRONIK	178—180
KURZREFERATE	180—181
AUS DER ASIT-TÄTIGKEIT	182—183
DOKUMENTIERUNG	187—188
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	18 —190
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN	190—192

E. Ruckenstein und I. Teoreanu: *Über die Wärme- oder Massenübertragung zwischen Partikeln und einem Fluid in einer Wirbelschicht.*

Die Verfasser untersuchten den Mechanismus der Wärme- oder Massenübertragung zwischen Partikeln und einem Fluid in einer Wirbelschicht. Für das homogene Wirbelschichtverfahren, werden folgende Gleichungen vorgeschlagen :

$$Nu = 0{,}426\ Re^{0{,}30} Pr^{1/3}\ Ar^{0{,}17} \qquad Re\ Ar^{-0.4} < 2{,}15$$

$$Nu = 0{,}043\ Re^{-1}\ Pr^{1/3}\ Ar^{0{,}69} \qquad Re\ Ar^{-0{,}4} > 2{,}15$$

Für den Fall des nichthomogenen Wirbelschichtverfahrens, erklären die Verfasser die Ursache der niedrigen Werte, die für Wärmeübertragungskoeffizienten erhalten werden.

D. K. 536.24 : 66.096.5
Rev. Chim. 11, 3, p. 136

M. Sorin: *Sulphochloriertes Polyäthylen.*

Das sulphochlorierte Polyäthylen ist ein neuer Typ von künstlichem Kautschuk der sich trotz kurzer industrieller Existenz, durch seine besonderen Eigenschaften bewährt hat.

Das Nieder- und Mitteldruckpolyäthylen gibt durch Sulphochlorierung Produkte mit viel höherer Stabilität gegen chemische Angriffsmittel als das Hochdruckpolyäthylen.

D. K. 678.743 : 547.269.351
Rev. Chim. 11, 3, p. 148

D. Săndulescu, L. Stănescu und Al. Gh. Ionescu: *Das gaschromatographische Studium von Katalysatoren. 1. Die chromatographischen Charakteristiken der Oxydkatalysatoren für die Polymerisierung der Olefinen.*

Der Artikel enthält die Beschreibung einer gaschromatographischen Anlage für das Studium von Katalysatoren auf Kieselgel-Tonerde-Chromoxydbasis. Es werden die Versuchsergebnisse für Äthylen und Propylän im Falle eines reinen und mit Chromoxyd imprägnierten Trägers unter verschieden Aktivierungsbedingungen angegeben.

D. K. 545.844.66.097 : 678.742
Rev. Chim. 11, 3, p. 151

N. Anghelescu und I. Burlacu: *Einige Probleme der Herstellung des Unkrautbekämpfungsmittels 2,4–D.*

Die Verfasser beschreiben einige Schwierigkeiten bei der Herstellung des Unkrautbekämpfungsmittels 2,4–D, deren Beseitigung zur Preisverringerung, Produktivitätserhöhung der Anlage und Qualitätsverbesserung des Produktes führen wird.

D. K. 632.954
Rev. Chim. 11, 3, p. 155

M. Renert, I. Grosu und S. Pancu: *Die Projektierung und Typisierung des chemischen Apparatebaues.*

Die Verfasser untersuchten einige Aspekte der Projektierung des chemischen Apparatebaues in unserem Land und einige Probleme die diese Art von Tätigkeit aufwirft.

D. K. 66.023/.026.001 : 338.04
Rev. Chim. 11, 3, p. 159

Em. Bratu: *Der Einfluss der technologischen Betriesbedingungen auf den chemischen Apparatebau und die wichtigsten Entwicklungslinien der chemischen Industrie.*

Aus dem Artikel geht die bedeutende Rolle der chemischen Industrie, die komplexen Probleme des modernen chemischen Apparatebaues hervor, sowohl wie die Notwendigkeit einer engen Zusammenarbeit zwischen den verschiedenen technischen Spezialisten und in erster Reihe, zwischen den Chemieingenieuren und Mechanikern.

D. K. 66.023/.026.002.2 : 66.01
Rev. Chim. 11, 3, p. 165

D. Ceauşescu: *Eine verbesserte Methode für die Bestimmung von Nitraten in Wasser durch Zusatz eines Überschusses an Indigocarmin und manganometrische Retitrierung.*

Es wurde die vorher empfohlene Methode verbessert, indem man ein einfaches und handliches Oxydationsverfahren der reduzierenden Substanzen, die die Bestimmung stören, beschreibt : Oxydation in alkalischem Medium mit $KMnO_4$, Ansäuerung und Reduktion des unreagierten $KMnO_4$ mit Oxalsäure.

D. K. 546.175 : 547.758.5 : 545.22
Rev. Chim. 11, 3, p. 174

Alex. Polizu: *Die Bestimmung von Pestox.*

Die Methode bestimmt die biologisch-aktiven Komponenten in technischen und konditionierten Produkten. Das Verfahren ist einfach und schnell, und kann in jedem Laboratorium angewendet werden. Der Fehler ist ± 0,7% für OMPA und ± 2,30% für DMTP.

D. K. 632.951
Rev. Chim. 11, 3, p. 175

SOMMAIRE

Pag.

Gh. Hagymaş, Aspects généraux de la corrosion et la protection des métaux . 129—137
E, Ruckenstein et I. Teoreanu, Le transfer de chaleur ou de matière entre les particules et le fluide, dans une couche fluidisée . . . . . 137—143
I. Peteu, Gh. Uţă et V. Săvulescu, La soude lourde . . . . . 144—147
M. Sorin, Le polyéthylène sulphochloruré . . . . . 148—151
D. Săndulescu, L. Stănescu et Al. Gh. Ionescu, L'étude des catalyseurs au moyen de la chromatographie des gaz. 1. Les caractéristiques chromatographiques des catalyseurs d'oxydes pour la polimérisation des oléfines . 151—155
N. Anghelescu et I. Burlacu, Certains problèmes de la fabrication de l'herbicide 2,4-D . . . . . 155—158
M. Renert, I. Grosu et S. Pancu, La projection et la construction de types unitaires d'outillage chimique . . . . . 159—165
Em. Bratu, L'influence des conditions technologiques d'exploitation sur la construction de l'outillage chimique et les principales directions de développement de l'industrie chimique . . . . . 165—171

Le guide du jeune ingenieur

Gh. Balica, Les dérivés de l'acide *p*-aminosalicilique . . . . . 171—173

LABORATOIRE

D. Ceauşescu, Une méthode perfectionnée pour le dosage des nitrates contenus dans l'eau par addition d'indigocarmin en exces et rétitration manganométrique 174—175
Alex. Polizu, L'analyse du pestox . . . . . 175—177
CHRONIQUE . . . . . 178—180
DE L'ACTIVITÉ DE L'ASIT . . . . . 180—181
COMPTES-RENDUS . . . . . 182—186
DOCUMENTATION . . . . . 187—188
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES . . . . . 189—190
INDEXES TECHNIQUES ET ÉCONOMIQUES . . . . . 190—192

E. Ruckenstein et I. Teoreanu : *Le transfer de chaleur ou de matière entre les particules et le fluide, dans une couche fluidisée.*

Dans cet article on étudie le mécanisme au moyen duquel se produit le transfer de chaleur ou de matière entre les particules et le fluide, dans une couche fluidisée. Pour la fluidisation homogène, les auteurs proposent les équations suivantes :

$$Nu = 0{,}426\ Re^{0,30} Pr^{1/3} Ar^{0,17} \qquad Re\ Ar^{-0,4} < 2{,}15$$

$$Nu = 0{,}943\ Re^{-1} Pr^{1/3} Ar^{0,69} \qquad Re\ Ar^{-0,4} > 2{,}15$$

En ce qui concerne la fluidisation non-homogène, les auteurs ont reussi à expliquer la cause pour laquelle les valeurs obtenues pour le coefficient de transfer de chaleur sont si petites.

C. D. 536.24 : 66.096.5
Rev. Chim. 11, 3, p. 136

M. Sorin : *Le polyéthylène sulphochloruré.*

Le polyéthylène sulphochloruré est un nouveau type de caoutchouc artificiel et malgré son existence industrielle courte, s'impose grâce à ses propriétés exceptionelles.

Le polyéthylène de basse ou de moyenne pression donne — aprés avoir été sulphochloruré — des produits beaucoup plus stables en présence des agents chimiques que le polyéthylène de haute pression.

C. D. 678.743 : 547.269.351
Rev. Chim. 11, 3, p. 148

D. Săndulescu, L. Stănescu et Al Gh. Ionescu : *L'étude des catalyseurs au moyen de la chromatographie des gaz. 1. Les caractéristiques chromatographiques des catalyseurs d'oxydes pour la polimérisation des oléfines.*

L'article contient une description de l'installation de chromatographie des gaz, utilisée pour l'étude des catalyseurs silice-alumine-oxyde de chrome. On présente les données expérimentales obtenues pour l'éthylène et le propylène, pour le cas d'un support pur ou impregné d'oxide de chrome, dans diverses conditions d'activation.

C. D. 545.844 : 66.097 : 678.742
Rev. Chim. 11, 3, p. 151

N. Anghelescu et I. Burlacu : *Quelques problèmes de la fabrication de l'herbicide 2,4-D.*

Les auteurs signalent certains difficultés dans la fabrication de l'herbicide 2,4-D qui après avoir été solutionnées conduiront à la réduction du prix du produit, à l'accroissement de la productivité de l'installation et à l'amélioration de la qualité du produit obtenu.

C. D. 632.954
Rev. Chim. 11, 3, p. 155

M. Renert, I. Grosu et S. Pancu : *La projection et la construction de types unitaires d'outillage chimique.*

Les auteurs examinent certains aspects de la projection des outillages chimiques de notre pays ainsi que quelques problèmes que cette forme d'activité met en évidence.

C. D. 66.023/.026.001 : 338.04
Rev. Chim. 11, 3, p. 159

Em. Bratu : *L'influence des conditions technologiques d'exploitation sur la construction de l'outillage chimique et les principales directions de développement de l'industrie chimique.*

Il résulte de cette étude le róle important de l'industrie chimique, la complexité des problèmes ayant traît à la construction de l'outillage chimique moderne et la nécessité d'une collaboration soutenue entre plusieures spécialités techniques et, premièrement entre les ingénieurs chimistes et les ingénieurs mécaniciens.

C. D. 66.023/026.002 : 66.01
Rev. Chim. 11, 3, p. 165

D. Ceauşescu : *Une méthode perfectionnée pour le dosage des nitrates dans l'eau, par addition d'indigocarmin en excès et rétitration manganométrique.*

On améliore la méthode proposée tout en décrivant un système simple et comode pour oxider les substances réductrices qui gênent le dosage : l'oxidation en milieu alcalin à l'aide de $KMnO_4$, l'acidulation et la réduction du $KMnO_4$ non-réactionné à l'aide de l'acide oxalique.

C. D. 546.175 : 547.758.5 : 545.22
Rev. Chim. 11, 3, p. 174

Alex. Polizu : *L'analyse du pestox.*

La nouvelle méthode détermine les components actifs du point de vue biologique des produits techniques ou conditionnés. Le procédé est simple et rapide, pouvant être appliqué dans n'importe quel laboratoire. L'erreur de la méthode est de ± 0,7% pour l'OMPA et de ± 2,30% pour le DMTPA.

C. D. 632.951
Rev. Chim. 11, 3, p. 175

CONTENTS

	Pag.
Gh. Hagymaş, General aspects of corrosion and metals protection	129—137
E. Ruckenstein and I. Teoreanu, On the heat or mass transfer between particles and a fluid in a fluidised layer	137—143
I. Peţeu, Gh. Uţă and V. Săvulescu, Heavy soda	144—147
M. Sorin, Sulfochlorinated polyetylene	148—151
D. Săndulescu, L. Stănescu and Al. Gh. Ionescu, The study of catalysts by gas chromatography. 1. The chromatographie characteristics of the oxide catalysts for olefines polimerisation	151—155
N. Anghelescu and I. Burlacu, Some problems of the production of the weedkiller 2,4-D	155—158
M. Renert, I. Grosu and S. Pancu, The projection and typisation of the chemical equipment	159—165
Em. Bratu, The influence of the technological working conditions on construction of the chemical equipment and the main directions of development in the chemical industry	165—171
The young engineer's guide	
Gh. Balica, On the derivatives of the *p*-aminosalicylic acid	171—173
LABORATORY	
D. Ceauşescu, An improved method for the determination of nitrates in water by adding an excess of indigocarmin and manganometric retitration	174—175
Alex. Polizu, The analysis of Pestox	175—177
CHRONICAL	178—180
BRIEF REPORTS	180—181
FROM THE ASIT-ACTIVITY	182—186
DOCUMENTATION	187—188
ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD	189—190
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES	190—192

E. Ruckenstein and I. Teoreanu: *On the heat or mass transfer between particles and a fluid in a fluidised layer.*

The authors examined the mechanism of the heat or mass transfer between the particles and the fluid in a fluidised layer. For the homogenous fluidisation, the authors proposed the following equations :

$$Nu = 0{,}926\ Re^{0{,}30} Pr^{1/3} Ar^{0{,}17} \qquad Re\ Ar^{-0{,}4} < 2{,}5$$

$$Nu = 0{,}943\ Re^{-1} Pr^{1/3} Ar^{0{,}60} \qquad Re\ Ar^{-0{,}4} > 2{,}15$$

For the nonhomogenous fluidisation, the authors give an explanation of the low values of the heat transfer coefficient.

D. C. 536.24 : 66.096.5
Rev. Chim. 11, 3, p. 136

M. Sorin : *Sulfochlorinated polyetylene.*

The sulfochlorinated polyetylene. is a new type of artificial rubber and in spite of its short industrial existence, it imposes itself by its specific properties. Compared to the high pressure polyetylene, the low and high pressure polyetylene yields by sulphochlorination products with an increased stability against chemical agents.

D. C. 678.743 : 547.269.351
Rev. Chim. 11, 3, p. 148

D. Săndulescu, L. Stănescu and Al Gh. Ionescu : *The study of catalysts by gas chromatography. 1. The chromatographic characteristics of the oxide catalysts for olefines polymerisation.*

The article describes a gas chromatographic apparatus, used in the study of the catalysts of silica-alumina-chromic oxide. Experimental data for ethylene and propylene in the cases of pure support and impregnated with chromic oxide in various activation conditions are presented.

D. C. 545.844 : 66.097 : 678.742
Rev. Chim. 11, 3, p. 151

N. Anghelescu and I. Burlacu : *Some problems of the production of the weedkiller 2,4–D.*

The authors notified some difficulties in the obtention of the weedkiller 2,4–D. Their elimination would contribute to a lowered cost of the product, a raised productivity of the plant and a higher quality of this product.

D. C. 632.954
Rev. Chim. 11, 3, p. 155

M. Renert, I. Grosu and S. Pancu : *The projection and typisation of the chemical equipment.*

The article treated some aspects of the projection of the chemical equipment in our country and some problems relative to this form of activity.

D. C. 66.023/.026.001 : 338.04
Rev. Chim. 11, 3, p. 159

Em. Bratu : *The influence of the technological working conditions on the construction of chemical equipment and the main directions of development in the chemical industry.*

The article showed the important role of the chemical industry, the complex problems of the construction of modern chemical equipment and the necesity of large collaboration between various technical specialists and especially between chemical and mechanical engineers.

D. C. 66.023/026.002.2 : 66.01
Rev. Chim. 11, 3, p. 165

D. Ceauşescu : *An improved method for the determination of nitrates in water by adding an exces of indigocarmin and manganometric retitration.*

The author describes an improvement of the formerly proposed method, which consists in a simple and handy way of oxidation of the reducing substances, which prevent the determination : the oxidation in alcaline medium with $KMnO_4$, acidulation and reduction of the unreacted $KMnO_4$ with oxalic acid.

D. C. 546.175 : 547.758.5 : 545.22
Rev. Chim. 11, 3, p. 174

Alex. Polizu : *The analysis of Pestox.*

The method determined the biological active components in technical or formulated products. The process is simple and rapid and can be used in all laboratories. The error is of ± 0,7% for OMPA and ± 2,30% for DMTP.

D. C. 632.951
Rev. Chim. 11, 3, p. 175

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 3 Martie 1960

MUSZAKI KÖNYVKIADÓ

ASPECTE GENERALE PRIVIND COROZIUNEA ŞI PROTECŢIA METALELOR

Conf. Gh. Hagymaş
Candidat în ştiinţe tehnice

Problema coroziunii şi protecţiei metalelor prezintă un interes deosebit aproape pentru toate ramurile economiei naţionale. Industria grea, industria uşoară, industria chimică şi cea petroliferă, transporturile şi telecomunicaţiile, oferă tot atîtea exemple de tipuri specifice de coroziune. După unele date din ultimul timp se apreciază că 60% din uzura motoarelor cu explozie este provocată de coroziune. Anual, în toată lumea, se pierd irecuperabil multe milioane de tone de metal şi se cheltuiesc sume de ordinul sutelor de miliarde de lei pentru preîntîmpinarea distrugerilor corosive.

Sume enorme costă — în afara metalului distrus direct — repararea defectelor provocate de coroziune, montarea aparaturii de înlocuire, supradimensionarea aparaturii prin proiectare pentru preîntîmpinarea subţierii peste măsură a pereţilor aparaturii, utilizarea materialelor anticorosive scumpe : metale neferoase, aliaje speciale — în locul oţelului ordinar, aplicarea metodelor cerute de protecţie anticorosivă.

Ca pierderi indirecte provocate de coroziune trebuie considerate cele datorite opririlor în cazul perforaţiilor corosive, cele datorită accidentelor, exploziilor, înrăutăţirii calităţii produselor prin impurificarea lor cu produsele coroziunii, cît şi pierderile datorite micşorării capacităţii de producţie a instalaţiilor afectate de coroziune.

Sub alt aspect — combaterea eficace a coroziunii metalelor constituie prima condiţie a realizării tehnice a multor idei noi şi a numeroase invenţii importante.

Grija pentru economia de metale ia o importanţă deosebită în condiţiile ţării noastre în lumina recentelor documente de partid şi de stat. Prin hotărîrile plenarelor C.C. al P.M.R. din 26-28 noiembrie 1958 şi din 3-5 decembrie 1959, se prevede dezvoltarea în ritm tot mai intens a industrializării socialiste a ţării. Creşterea continuă a producţiei noastre industriale necesită cantităţi tot mai mari de metale. De aceea protecţia metalelor va trebui să stea în centrul atenţiei tuturor forurilor competente.

Cu toate preocupările cadrelor noastre tehnico-inginereşti faţă de problemele de coroziune, în actuala sa formă, grija pentru protecţia aparatelor şi instalaţiilor industriale în cadrul întreprinderilor noastre este departe de a fi mulţumitoare. Proporţia pierderilor pe plan republican justifică o preocupare corespunzătoare atît din partea unor foruri centrale, cît şi direct din partea întreprinderilor. Desigur că în combaterea coroziunii cel mai activ trebuie să fie însuşi colectivul întreprinderii interesate.

Considerăm că în întreprinderile suficient de mari, problemele de coroziune trebuie abordate de un colectiv (laborator) special, preocupat exclusiv şi permanent de aceste probleme. În întreprinderile mai mici va putea face faţă, eventual şi un inginer de specialitate. Măsurile de protecţie elaborate de către laboratorul de coroziune urmează să fie aplicate în întreprindere de către un atelier, aflat eventual în cadrul serviciului mecanicului şef.

În vederea introducerii măsurilor celor mai eficace de protecţie împotriva coroziunii, colectivul de coroziune trebuie să urmărească continuu starea fiecărei instalaţii în parte, asigurînd un fel de medicină preventivă a metalelor, să păstreze o evidenţă scrisă a fiecărui agregat, să constituie veriga de legătură într-o colaborare cît mai largă cu organele competente din exterior.

*

Combaterea eficace, pe baze ştiinţifice a coroziunii metalelor necesită cunoaşterea completă a fenomenului coroziunii şi a metodelor adecvate de protecţie împotriva acesteia [1—8].

Ca primă etapă în luarea măsurilor de combatere a fiecărui caz nou de distrugere corosivă, se impune studiul aprofundat al fenomenului coroziunii. Este necesar să se cunoască, în primul rînd, dacă procesul respectiv de coroziune se desfăşoară după un mecanism chimic sau electrochimic. Se cere apoi să se stabilească intensitatea influenţei diverşilor factori asupra vitezei coroziunii şi factorul de control al coroziunii. Metoda rentabilă cea mai eficace de protecţie anticorosivă va putea fi stabilită numai pe baza rezultatelor pozitive ale unui astfel de studiu.

1. Coroziunea chimică şi combaterea ei

Metalele se corodează după mecanism chimic în cazul contactului direct cu soluţii de neelectroliţi sau gaze agresive, în lipsa umidităţii, mai ales la temperaturi ridicate [9, 10, 11].

Caracteristica principală a acestor procese constă în formarea unor produse de coroziune care rămîn pe suprafaţa metalului, pe locul contactului dintre metal şi agentul corosiv. Peliculele de coroziune formate pot fi mai mult sau mai puţin protectoare ; în toate cazurile însă, creşterea lor ulterioară va depinde de posibilitatea difuziunii agentului corosiv, respectiv a metalului, prin peliculă.

Viteza oxidării metalelor prin încălzire în aer se supune unor legi determinate de proprietăţile peliculelor formate. Prin peliculă difuzează, după caz, oxigenul, metalul, sau are loc o difuziune simultană bilaterală.

După teoria iono-electronică a lui W a g n e r [10] prin peliculă migrează ioni şi electroni, ca în cazul unei pile galvanice, circuitele interior şi exterior ale pilei fiind însă dispuse în aceeaşi fază a peliculei de oxid.

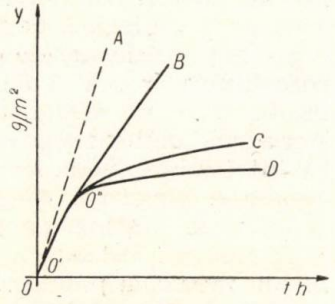


Fig. 1. Curbele de oxidare a metalelor la temperaturi ridicate ; *O''B* şi *O'OA* ~ drepte ; *O''C* ~ parabolă ; *O''D* ~ curbă logaritmică ; *OO'* şi *O'O''* — legile perioadei de început a coroziunii.

În fig. 1 sînt reproduse tipurile principale de curbe ale oxidării metalelor la temperaturi ridicate. Cu cît mai bune sînt proprietăţile protectoare ale peliculei de produşi de coroziune, cu atît mai mult se apropie curba caracteristică a coroziunii de cea logaritmică. În general, la început toate metalele se corodează cu viteză constantă (porţiunea *OO'*), apoi cele mai multe se supun legii $y^n = kt$ (porţiunea *O'O''*), final stabilindu-se o viteză de coroziune caracteristică sistemului dat, exprimată prin partea din dreapta a curbelor (porţiunile *O''B*, *O''C*, *O''D*).

Metoda de protecţie a metalelor împotriva coroziunii chimice se alege în funcţie de natura agentului corosiv.

În soluţiile de neelectroliţi, protecţia se asigură prin justa alegere a metalului, aliajului sau a unor acoperiri protectoare stabile în mediul dat.

Pentru protejarea metalelor împotriva coroziunii în gaze se poate acţiona fie asupra metalului, fie asupra mediului corosiv. Metodele respective de protecţie constau în :

1. Alierea metalului de bază cu constituenţi ce măresc rezistenţa la coroziune în gaze.

2. Acoperirea metalului de bază cu constituenţi ce măresc rezistenţa la coroziune în gaze.

3. Micşorarea caracterului agresiv al atmosferei corosive (crearea atmosferelor protectoare). Metoda aceasta are aplicaţii limitate, în particular în cazul tratamentelor termice ale aliajelor.

Acoperirea materialului de bază cu metale, aliaje sau materiale refractare se poate realiza prin placare, prin topirea (sudarea) constituentului refractar pe metalul suport, pe calea difuziunii termice, prin aplicarea diverselor materiale nemetalice (cimenturi, emailuri, chituri etc.). Rezultate bune dă într-o serie de cazuri calorizarea (alitarea) oţelului — aplicarea unui strat de aluminiu pe calea metalizării suprafeţei sau prin încălzirea metalului în pulbere de aluminiu. Aplicarea zincului pe calea pulverizării serveşte mai mult la protejarea metalelor împotriva coroziunii atmosferice. Straturile obţinute prin pulverizare se comportă bine şi în calitate de grunduri sub vopsele.

Referitor la obţinerea aliajelor refractare, teoriile actuale aparţinînd lui A r h a r o v şi T o m a ş o v prescriu ca pentru aliere să se aleagă asemenea constituenţi care dau oxizi proprii sau oxizi micşti cu metalul suport, mai stabili şi mai refractari decît oxizii metalului suport. În cazul oxidării fierului la temperaturi înalte, corespund cel mai bine acestor cerinţe adaosurile de Cr, Al, Si şi Ni, care dau oxizi simpli refractari şi micşorează totodată probabilitatea formării fazei wüstitice (FeO), slab protectoare pe suprafaţa oţelului, mărind în schimb proporţia de oxizi de tipul spinelilor ($FeO.Cr_2O_3$, $FeO.Al_2O_3$, $NiO.Cr_2O_3$) componenţi cu calităţi protectoare superioare.

2. Coroziunea electrochimică

2.1. *Aspecte teoretice.* După cum se ştie, coroziunea metalelor şi aliajelor în contact cu soluţiile electroliţilor este de natură electrochimică. Se poate afirma că marea majoritate a cazurilor practice de coroziune, electrochimică confirmă teoria pilelor locale a coroziunii fără ca aceasta să fie singura teorie asupra coroziunii electrochimice.

Spre deosebire de mecanismul chimic de distrugere a metalelor, coroziunea electrochimică

presupune desfăşurarea paralelă a două feluri de procese pe suprafaţa metalică (fig. 2), legate printr-un bilanţ riguros de electricitate :

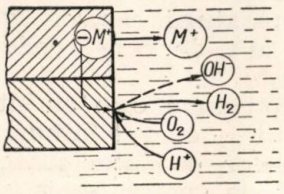


Fig. 2. Schema de funcţionare a unei pile locale de coroziune.

1. Procesul anodic de ionizare a metalului, de oxidare şi distrugere propriu-zisă :

$$Me^{+}.\ominus + nH_2O \rightarrow Me^{+}.nH_2O + \ominus.$$

2. Procesul catodic de reducere a unui agent oarecare (depolarizant) în stare să accepte electronii lăsaţi în metal de către ionii care au trecut în soluţie ; acest proces, cel mai frecvent, constă în depolarizare cu hidrogen :

$$2H^{+} + 2\ominus \longrightarrow H_2$$

sau depolarizare cu oxigen :

$$O_2 + 2H_2O + 4\ominus \longrightarrow 4\ OH^{-}.$$

Cea mai mare parte a metalelor şi aliajelor industriale se distruge prin coroziune electrochimică.

Ideea, conform căreia procesele anodice şi catodice se localizează în timpul coroziunii pe porţiuni diferite ale suprafeţei metalice, formînd adevărate pile galvanice microscopice, a fost emisă pentru întîia dată acum mai bine de 100 de ani de către A. de la Rive şi Thénard, apoi reluată şi dezvoltată în secolul al XX-lea de Palmaer, Straumanis, Müller, Evans, Akimov, Tomaşov ş.a. Această teorie verificată experimental pe un număr mare de cazuri tipice de coroziune, cum sînt : coroziunea metalelor impure, coroziunea la aerare diferită, heterogenităţi de structură şi de condiţii fizico-chimice, nu poate da totuşi explicaţie satisfăcătoare la două categorii de fapte experimentale :

1. Dizolvarea în acizi a amalgamelor metalice cu structura perfect omogenă, pe suprafaţa cărora, în consecinţă, nu poate fi vorba de pile locale.

2. Dizolvarea în acizi cu coeficient de temperatură foarte ridicat al unor metale; valoarea acestui coeficient este simţitor mai mare decît cea corespunzătoare pilelor galvanice obişnuite, punînd astfel sub semnul întrebării participarea acestora la procesul dizolvării.

Pe baza acestor fapte experimentale, A. N. Frumkin a emis o nouă teorie electrochimică asupra coroziunii metalelor [29] teoria coroziunii omogene dezvoltată ulterior de Wagner şi Traud [30], Durdin [31], Sultin [32] şi Scorceletti [33], care nu impune necondiţionat localizarea spaţială a porţiunilor anodice şi catodice. Conform acestei teorii, procesele anodice şi catodice ale coroziunii sînt repartizate statistic în timp şi pe suprafaţa metalului, iar potenţialul metalului ce se dizolvă depinde de vitezele proceselor de electrod, spre exemplu de vitezele de trecere în soluţie a ionilor metalici şi de descărcare a ionilor de hidrogen.

Nu este greu de constatat că cele două teorii, care se dezvoltă de altfel astăzi în paralel, nu se exclud, ci dimpotrivă, se completează reciproc, teoria pilelor locale păstrîndu-şi toată însemnătatea, mai ales sub aspectul consecinţelor practice.

Potrivit teoriei pilelor locale, coroziunea electrochimică apare în acele porţiuni ale suprafeţei metalice în care se manifestă *deosebiri* de orice natură, *diferenţe* de condiţii fizico-chimice, caracter *discontinuu,* heterogen, indiferent dacă deosebirile caracterizează metalul, aliajul corodat sau mediul corosiv cu care acesta se găseşte în contact.

Pentru lămurirea problemelor legate de funcţionarea pilelor galvanice de coroziune se obişnuieşte să se facă analogie cu funcţionarea elementelor galvanice şi chiar să se experimenteze pe modele de pile locale de coroziune. De aceea, analiza şi teoria proceselor de coroziune electrochimică se bazează în mare măsură pe studiul legilor generale ale funcţionării elementelor galvanice de coroziune, mai ales pe studiul potenţialelor de electrod şi al cineticii reacţiilor de electrod.

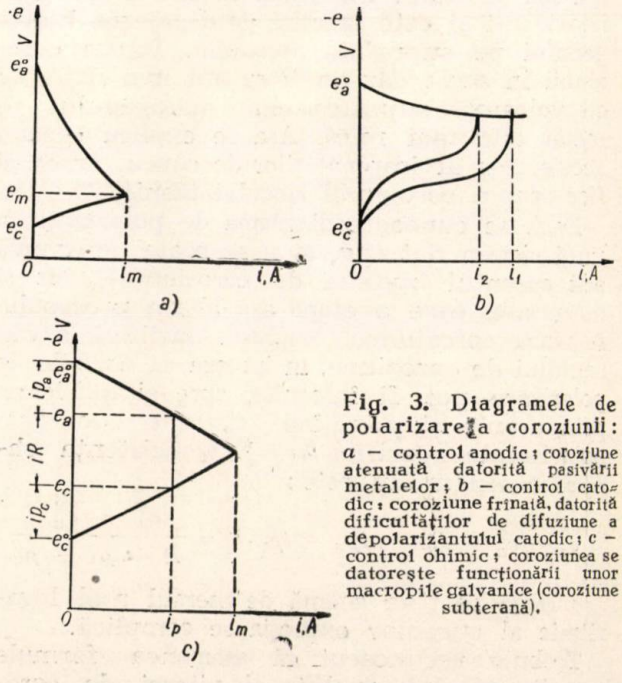


Fig. 3. Diagramele de polarizare la coroziunii : *a* — control anodic ; coroziune atenuată datorită pasivării metalelor ; *b* — control catodic ; coroziune frînată, datorită dificultăţilor de difuziune a depolarizantului catodic ; *c* — control ohimic ; coroziunea se datoreşte funcţionării unor macropile galvanice (coroziune subterană).

Este bine cunoscut că cinetica proceselor de electrod poate fi apreciată după caracterul variaţiei potenţialului de electrod în funcţie de valoarea densităţii de curent — prin mă-

surători ale polarizației de electrod. Dacă electrodul se polarizează puțin în timpul trecerii curentului — curba de polarizare este puțin înclinată — procesul respectiv decurge cu viteză mare. În caz contrar — dacă polarizarea crește intens cu densitatea de curent — procesul respectiv este frînat intens.

În fig. 3 sînt reprezentate diversele tipuri ale polarizării electrozilor.

Procesul anodic de obicei frînează coroziunea în măsura în care metalul înclină spre pasivare (fig. 3, *a*). Pasivarea conduce de obicei la frînarea foarte pronunțată, practic completă, a coroziunii [20]. Este cazul coroziunii fierului, aluminiului și a oțelului inoxidabil, mai ales în medii oxidante.

În cazul coroziunii prin depolarizare cu oxigen, etapa cea mai lentă a circuitului de procese este etapa de difuziune a oxigenului la porțiunile superficiale catodice (fig. 3, *b*). În consecință, *această* etapă limitează viteza de distrugere a metalului. Este cazul coroziunii fierului în atmosferă umedă, a zincului, fierului, cuprului, în soluții neutre de săruri.

Natura electrochimică a reacției în care se consumă pe suprafața metalului oxigenul dizolvat în electrolit se contestă încă de puținii adepți ai teoriei chimice a oxidării metalelor în soluții neutre, cu toate că actualmente se dispune de suficient material experimental în favoarea reacției de reducere catodică a oxigenului dizolvat [2, 35].

Coroziunea prin depolarizare cu hidrogen are loc în cazul dizolvării metalelor în acizi neoxidanți și este însoțită de degajarea hidrogenului pe suprafața metalului. Viteza coroziunii în acest caz va fi cu atît mai mare cu cît valoarea supratensiunii hidrogenului pe metal este mai mică. Așa se explică efectul accelerator al impurităților de cupru, arsen și fier asupra coroziunii zincului tehnic.

Dacă se cunoaște diagrama de polarizație a unui sistem dat (fig. 3, *c*) se poate determina atît curentul maxim de coroziune i_m cît și măsura în care o etapă sau alta a procesului frînează coroziunea. Expresia analitică a curentului de coroziune, în ipoteza că curbele de polarizare pot fi înlocuite, spre simplificare, prin drepte și admițînd că sînt cunoscute polarizațiile specifice p_a, p_c *) și rezistența ohmică a sistemului este :

$$e_c^0 - e_a^0 = iR + ip_a + ip_c \; ; \; i = \frac{e_c^0 - e_a^0}{R + p_a + p_c}$$

Dacă se ține seamă de mersul real logaritmic al curbelor expresia se complică.

Trebuie recunoscut că asemenea formule permit calculul analitic al vitezei de coroziune numai orientativ. Aprecierea exactă a vitezei de coroziune poate fi efectuată numai prin determinări experimentale, deoarece în timpul desfășurării coroziunii are loc variația condițiilor de coroziune, variația suprafețelor anodice și catodice și a polarizațiilor specifice.

În cazul coroziunii aparaturii chimice, de obicei corodează soluții atît de bune conducătoare încît $R \simeq 0$, iar $i_p \simeq i_m$.

În cazul pilelor de coroziune care au dimensiuni suficient de mari — cum se întîmplă frecvent în cazul diverselor conducte subterane, $R \neq 0$, iar factorul de control poate să devină cel ohmic (fig. 3, *c*). Gradul controlului coroziunii poate fi exprimat cantitativ prin expresiile :

$$C_a = \frac{\Delta e_a}{e_c^0 - e_a^0} \; ; \; C_c = \frac{\Delta e_c}{e_c^0 - e_a^0} \; ; \; C_o = \frac{\Delta U_{el}}{e_c^0 - e_a^0}$$

în care :

C_a, C_c, C_o reprezintă gradul controlului exercitat de procesul anodic, catodic, respectiv de căderea ohmică de tensiune

$\Delta e_a = e_a - e_a^0$
$\Delta e_c = e_e^0 - e_c$
$\Delta U_{el} \simeq iR.$

Raportul $C_a : C_c : C_o$ precizează cantitativ în ce măsură contribuie la frînarea procesului coroziunii diversele etape ale acestuia.

Subliniem importanța deosebită a măririi polarizației electrozilor pentru practica combaterii coroziunii. Dacă electrozii nu s-ar polariza de fel în timpul procesului de coroziune, după cum arată atît diagrama, cît și expresia analitică, viteza de coroziune ar deveni infinit de mare (admițînd că și R este foarte mic). Rezultă deci că dacă în cazul concret dat avem vreo posibilitate de a mări polarizația electrozilor, influențînd, de pildă, natura electrolitului sau regimul de exploatare a aparaturii, va trebui s-o facem necondiționat. În fond, pe acest principiu se bazează și utilizarea inhibitorilor de coroziune.

Sistemele reale constau adesea din mai mult de doi electrozi. Pentru aceasta, școala lui G. V. Akimov a dat o metodă relativ simplă de reprezentare grafică, indiferent de numărul tipului de electrozi. Metoda constă în însumarea curbelor de polarizație, pornind de la curba anodică a celui mai electronegativ constituent și curba catodică a constituentului celui mai electropozitiv.

Aprecierea naturii controlului procesului de coroziune are o importanță deosebită la studiul oricărui proces de coroziune.

De regulă, procesele de coroziune caracterizate printr-un control anodic relativ mare (printr-o pasivitate mai mult sau mai puțin

*) Variația potențialului de electrod atunci cînd intensitatea curentului crește cu 1 A pe suprafața dată.

pronunţată a metalului) îşi măresc viteza în urma adăugării unor anioni activi (halogeni) sau a unor reducători (H_2, SO_2), sau în urma îndepărtării mecanice a peliculelor protectoare de pasivare. Viteza procesului de coroziune, în cazul unui control catodic relativ mare, va creşte în urma adăugării unor substanţe oxidante şi prin accelerarea aportului de oxigen la suprafaţa metalului (intensificarea aerării), sau prin mărirea concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţie. În cazul pilelor de coroziune care funcţionează cu control preponderent ohmic — distrugerea metalului se va intensifica o dată cu creşterea conductivităţii mediului.

Din punct de vedere al importanţei practice, merită a fi menţionat în mod deosebit controlul anodic al coroziunii. Întradevăr, controlul anodic înseamnă micşorarea vitezei de coroziune a metalelor, datorită măririi polarizaţiei anodice. Prin urmare, controlul anodic explică astfel de fenomene de mare importanţă practică, cum sînt :

— micşorarea vitezei de coroziune prin pasivarea simplă (spontană) a metalelor ;

— micşorarea vitezei de coroziune prin utilizarea unui număr mare de inhibitori de coroziune (inhibitori anodici) ;

— micşorarea vitezei de coroziune a metalelor pasivabile prin aplicarea unei polarizări anodice (protecţie anodică) ;

— fenomenul transpasivării [36].

Rezultă astfel că măsurile concrete de combatere a coroziunii pot fi elaborate numai în urma şi pe baza cunoaşterii aprofundate a mecanismului fiecărui caz concret de coroziune, a clarificării factorilor de control principali ai coroziunii.

2.2. *Protecţia metalelor împotriva coroziunii electrochimice.* Metodele moderne de combatere a coroziunii electrochimice pot fi împărţite, după caracterul acţiunii protecţiei, în patru categorii [1, 8, 11, 12].

a) O primă categorie de metode urmăreşte micşorarea caracterului agresiv al mediului corosiv, ca : îndepărtarea oxigenului dizolvat în electrolit, adăugarea unor inhibitori de coroziune în soluţia corosivă, micşorarea acidităţii şi a temperaturii.

b) A doua categorie de metode priveşte justa alegere a materialelor de construcţie, în vederea unei stabilităţi corespunzătoare în mediul corosiv dat. Materialul respectiv poate fi un metal, o depunere metalică sau nemetalică, o acoperire sau o căptuşeală de natură organică sau anorganică.

c) În a treia categorie de metode de protecţie intră metodele electrochimice : protecţia catodică, protecţia cu anozi protectori şi protecţia anodică.

d) În sfîrşit, ca metode de protecţie trebuie considerate şi alegerea celei mai *raţionale construcţii* şi alegerea *justă a condiţiilor de exploatare* a aparaturii industriale.

a) Micşorarea caracterului agresiv al mediului corosiv. De cele mai multe ori, în procesele industriale care presupun medii puternic agresive, nu poate fi vorba de a influenţa compoziţia soluţiilor din punct de vedere al corosivităţii. Desigur că în măsura posibilului se va prefera să se lucreze în soluţii mai puţin acide sau mai puţin bazice, de temperatură joasă, mai puţin oxidante, la viteze mai mici de curgeri etc.

Se va ţine seamă, de asemenea, de efectul caracteristic al creşterii concentraţiei sărurilor în soluţii neutre — exprimat printr-un maximum al vitezei de coroziune.

Cazul în care se poate interveni în mod eficace pentru micşorarea agresivităţii mediului corosiv este acel al volumelor nu prea mari de lichid corosiv. Interes practic prezintă prelucrarea lichidului în vederea îndepărtării oxigenului dizolvat. Metoda aceasta oferă cea mai importantă cale de combatere a coroziunii instalaţiilor frigorifice şi a instalaţiilor de generare a aburului (cazane cu abur din centrale termice, locomotive, schimbătoare de căldură etc.). Îndepărtarea oxigenului dizolvat în apă se face în aparate speciale de prelucrare a apei (dezaeratoare). Cu mai puţină eficacitate, metoda se aplică prin simplă trecere a apei reci peste strujitură de fier.

Tot ca metodă de tratare a mediului trebuie considerată şi uscarea aerului prin plasarea în spaţiul respectiv a unei cantităţi de $CaOCl_2$ sau CaO, în cazul unor aparate mai mult sau mai puţin ermetic închise.

De mare importanţă pentru practica combaterii coroziunii este micşorarea agresivităţii mediilor corosive prin utilizarea inhibitorilor de coroziune [14]. După cum se ştie, adaosuri foarte mici de substanţe caracteristice în electrolit pot micşora de zeci şi sute de ori viteza de coroziune, în numeroase cazuri importante din practică.

Inhibitorii de coroziune a metalelor îşi găsesc în prezent utilizare largă în cele mai felurite domenii : în industria şi în transportul acizilor diluaţi şi concentraţi, la cracarea petrolului cu conţinut de sulf, la extracţia petrolului în timpul procesului de forare, în industria constructoare de maşini, la ambalarea, transportul şi depozitarea pieselor metalice etc.

Inhibitorii de coroziune se utilizează cel mai frecvent în medii acide şi neutre. Folosirea inhibitorilor în medii bazice nu prezintă deocamdată interes practic. În ultimul timp aplicaţii practice au primit inhibitorii de coroziune în medii organice de neelectroliţi, cît şi inhibitorii volatili [15].

Majoritatea inhibitorilor utilizaţi în practică sînt substanţe organice care conţin în

moleculele lor azot, sulf, oxigen şi alte elemente din grupa a cincea şi a şasea a sistemului periodic, compuşi de tipul aldehidelor, aminelor, combinaţiilor heterociclice, tioderivaţilor.

Inhibitorii de coroziune acţionează selectiv în raport cu natura metalului şi a soluţiei ; se întîlnesc însă şi inhibitori ce acţionează similar în diverse medii acide.

Mediile avînd un *p*H între limitele 5 şi 9 se consideră practic neutre din punct de vedere al inhibitorilor. În asemenea medii, se utilizează de mult timp ca inhibitori de coroziune a Fe, Cu, Al, Zn, o serie de compuşi anorganici, ca : nitriţi, fosfaţi, cromaţi, silicaţi.

O parte din aceşti inhibitori, de pildă cromaţii, sînt consideraţi inhibitori periculoşi, deoarece în concentraţii mici provoacă accelerarea coroziunii.

U. R. Evans a elaborat nu de mult [16] inhibitori, amestecuri de fosfaţi şi cromaţi, care — pe cît se pare — sînt lipsiţi de acest defect. Rezultate bune s-au obţinut prin amestecarea benzoatului de sodiu şi a nitritului de sodiu la micşorarea coroziunii în sisteme de răcire care conţin şi metale neferoase.

În ultimii ani s-a răspîndit o nouă categorie de inhibitori care au calitatea de a proteja instalaţiile împotriva coroziunii atmosferice : inhibitori volatili sau VPI. Aceşti inhibitori protejează numai oţelurile şi fontele. Cel mai important inhibitor din această clasă este azotitul de diciclohexil-amoniu utilizat în S.U.A. sub denumirea comercială de VPI-260. VPI-220 este azotitul de diizopropil amoniu.

Carbonatul de monoetanol-amină serveşte în U.R.S.S. ca inhibitor volatil, sub denumirea de preparat MEAC, la impregnarea hîrtiei de ambalare a pieselor de oţel şi ca adaos la diverse unsori de protecţie. În acelaşi scop serveşte benzoatul de monoetanolamină.

b) Alegerea justă a materialului anticorosiv. Metoda principală de combatere a coroziunii de orice natură constă în alegerea raţională a materialelor de construcţie anticorosive folosite. Din motive economice, alegerea noastră nu se poate opri întotdeauna asupra *celui mai rezistent* material anticorosiv în mediul dat. Alegerea la care ne hotărîm trebuie să reprezinte un compromis tehnico-economic.

Mediile cele mai corosive sînt cele folosite în industria chimică. Procesele chimice au loc frecvent la presiune şi temperatură ridicată. Aparatura corespunzătoare este expusă la condiţii grele de coroziune, în care i se impun şi calităţi superioare de conductivitate termică şi de rezistenţă mecanică. De aceea, metalele şi aliajele constituie în prezent şi vor constitui încă mult timp principalele materiale industriale de construcţie [7, 25, 26, 27, 34]. Utilizarea unor metale şi aliaje noi rezistente la coroziune este metoda cea mai generală şi de multe ori cea mai eficace de luptă împotriva coroziunii.

În categoria materialelor anticorosive metalice, alături de metalele şi aliajele propriuzise, pot fi considerate şi metalele acoperite cu diferite straturi protectoare metalice sau anorganice, obţinute prin depunere galvanică, cufundare în baie de metal topit, metalizarare, placare sau în cazul oxidării şi fosfatării pe cale chimică sau electrochimică.

Depunerile metalice decorativ-protectoare sînt larg utilizate în industria constructoare de maşini şi în alte ramuri industriale, mai ales la combaterea coroziunii atmosferice.

Una din problemele principale de mărire a eficacităţii protecţiei cu ajutorul depunerilor metalice cu caracter anodic faţă de metalul suport (oţel nichelat, stanat, plumbuit etc.) constă în reducerea porozităţii depunerilor.

Utilizări importante are în prezent tabla de oţel placată cu nichel şi oţel inoxidabil, pentru înlocuirea metalelor respective, utilizate singure. Această metodă are perspective mari de dezvoltare, datorită efectelor economice pe care le asigură.

Oxidarea şi fosfatarea metalelor măresc rezistenţa metalelor la coroziunea atmosferică şi numai în cazuri rare, în medii slab agresive, eventual organice.

În ceea ce priveşte aliajele feroase, interes deosebit pentru mediile puternic agresive prezintă aliajele în care elementele principale de aliere sînt cromul, nichelul şi siliciul. Oţelurile şi fontele inoxidabile şi antiacide au o gamă vastă de utilizări în cele mai felurite medii, diluate şi concentrate. Totodată ele au şi proprietăţi bune refractare.

Unele deficienţe ale acestor aliaje se înlătură prin utilizarea adaosurilor speciale.

Adaosurile de titan şi niobiu înlătură tendinţa de coroziune intercristalină ce apare în oţelurile crom-nichel după sudare ; oţelurile cu adacsuri de cobalt şi wolfram au proprietăţi mecanice superioare. Recent au fost elaborate compoz'ţii de oţeluri inoxidabile cu mici adaosuri de molibden şi cupru, rezistente în acid sulfuric de concentraţii medii. De mult timp se cunosc calităţile superioare ale aliajelor inoxidabile cu molibden, în condiţiile mediilor cu ioni de clor.

Produse noi, cu aplicaţii importante, sînt piesele metaloceramice de oţel inoxidabil, utilizate în străinătate ca excelent material filtrant al soluţiilor fierbinti de acid azotic, piese de barbotare şi garnitură de etanşare în acelaşi mediu.

Exemple foarte numeroase s-ar putea da asupra folosirii metalelor neferoase şi a aliajelor lor în diverse medii puternic agresive : în soluţii de acizi diluaţi (Cu, Ni), în medii pasivante (Al, Ni, Pb), medii organice (Cu, Ni, Al) etc.

Utilizarea materialelor anticorosive nemetalice în calitate de căptuşeli, pelicule protectoare şi chituri, aplicate pe construcţii de metal, beton sau lemn, are în prezent o importanţă primordială [7, 13]. Multe produse nemetalice, în special de natură organică, întrec prin rezistenţa lor la coroziune cele mai bune aliaje anticorosive. Cu toate acestea, materialele nemetalice nu pot fi considerate ca materiale anticorosive universale, cel puţin în prezent, deoarece prezintă rezistenţă mecanică insuficientă, conductivitate termică prea redusă, iar cele organice nu rezistă suficient la acţiunea temperaturii. Trebuie menţionat că în ultimul timp au fost obţinute progrese remarcabile în această direcţie, fără însă a se ajunge la utilizarea independentă a acestor materiale.

Din categoria rocilor naturale, materiale ca granitul, andezitul, bazaltul, pirofilitul, sînt încă puţin utilizate la noi în ţară, deşi se găsesc la îndemîna noastră, cu stabilitate verificată mai ales în medii acide. Acelaşi lucru se poate spune despre sticlă, emailuri şi, în mai mică măsură, despre betoane.

Prin punerea la punct a tehnologiei produselor întreprinderii „Anticoroziv", ca : grafinertul, grafalul, grafedurul, carbadezul, prin însuşirea metodelor de bachelitare, s-a abordat cu succes domeniul materialelor anticorosive fenol-formaldehidice şi al grafitului impregnat. Alte rezultate de bună calitate s-au obţinut la aceeaşi întreprindere prin cauciucare, ebonitare, căptuşire cu foi de clorură de polivinil şi polietilenă şi pulverizarea acestora.

Interesant de semnalat în legătură cu această categorie de materiale anticorosive este produsul recent cunoscut sub denumirea comercială „delanium" realizat pe bază de grafit fără impregnare. Rezistenţa bună anticorosivă a materialului se datoreşte porozităţii sale reduse, de numai 2%.

În ultimul timp se extinde tot mai mult utilizarea industrială în scop anticorosiv a răşinilor epoxidice, a unor mărci noi de polietilenă (festolan, alkaten) rezistente la temperaturi peste 100°C, a maselor plastice fluorurate (fluon, teflon, hostaflon etc.). Politetrafluoretilena sovietică, denumită floroplast-4, rezistă la acţiunea oxidanţilor puternici, pînă la aproximativ 250°C. Materialele anticorosive noi cu perspective mari de dezvoltare sînt : textolitul armat cu fire de sticlă şi diverse mase plastice, siliconii şi în special poliorganometalosiloxanii, polipropilena etc.

Materialul de construcţie cel mai larg răspîndit fiind în prezent oţelul, se poate aprecia că metoda cea mai importantă de protecţie împotriva coroziunii atmosferice a construcţiilor metalice constă în aplicarea straturilor de lacuri şi vopsele. Avantajele pe care le oferă această metodă sînt apreciate peste tot. Lipsesc încă date suficiente asupra duratei de funcţionare a construcţiilor metalice vopsite [28].

c) Economii mari se realizează în diverse ramuri industriale prin aplicarea metodelor electrochimice de protecţie a metalelor. Astfel, protecţia conductelor şi a cablurilor subterane prin polarizare catodică de la o sursă exterioară de curent sau prin simpla conectare a conductei la o placă de metal sau aliaj mai electronegativ, decît conducta (Mg, Zn), au fost şi rămîn metodele caracteristice şi de primă importanţă pentru protecţia împotriva coroziunii subterane [22, 23, 24].

Protecţia cu anozi protectori constituie o metodă importantă de combatere a coroziunii părţii scufundate a corpului vaselor marine. Pentru preîntîmpinarea coroziunii corpului vaselor ar fi de dorit să se aplice vopsele care împiedică totodată aderenţa microorganismelor. În prezent însă se preferă să se completeze vopsirea prin protecţie catodică. Cu rezultate bune s-a experimentat protejarea exclusiv catodică a corpului unui vas puternic, în completa absenţă a vopselii sub linia de plutire. Pentru împiedicarea aderenţei microorganismelor, s-a folosit în acest caz cu succes suprapunerea ultrasunetelor, prin sudarea vibratorului generator de ultrasunete, pe corpul vasului [17].

Protecţia electrochimică a aparaturii chimice se află deocamdată în fază incipientă. Dificultăţile care apar la aplicarea acestei metode în industria chimică se datoresc construcţiei complicate a aparaturii şi deci greutăţilor de repartizare uniformă a curentului pe suprafaţa catodului protejat, precum şi conductivităţii ridicate a mediilor corosive, ceea ce cauzează consumuri ridicate de energie electrică sau de anozi protectori.

Totuşi, este bine cunoscut exemplul de protecţie catodică eficace şi rentabilă a cazanelor de concentrare a hidroxidului de sodiu.

În general, metoda electrochimică are perspective de dezvoltare la protecţia împotriva coroziunii în medii slab agresive. În prezent, protecţia electrochimică (catodică) se utilizează cu succes la protecţia aparatelor de construcţie nu prea complicată şi în medii de agresivitate mijlocie, cum sînt : schimbătoarele de căldură, condensatoarele etc.

Protecţia catodică şi protecţia prin anozi protectori se bazează pe sacrificarea unui anod mai ieftin pentru micşorarea coroziunii piesei sau conductei prin polarizare catodică.

O nouă metodă electrochimică — aplicabilă cu condiţia posibilităţii de pasivare a piesei de protejat — constă în polarizarea anodică a acesteia, la densităţi mici de curent [18, 19, 20].

Astfel, de pildă, se poate reduce coroziunea oţelului inoxidabil în contact cu soluţii de acid sulfuric.

Metoda protecţiei anodice, spre deosebire de protecţia catodică, prezintă o dificultate la aplicarea sa practică, în privinţa fixării densităţii curentului de protecţie. Dacă densitatea curentului anodic aplicat este prea mare — anodul se poate depasiva, trecînd în domeniul transpasivităţii — caracterizat printr-o coroziune mai intensă decît în lipsa curentului de protecţie. Pe de altă parte, densităţile anodice prea mici sînt insuficiente pentru a asigura pasivarea urmărită.

Interesant este de amintit că un efect analog cu al polarizării anodice poate fi atins prin alierea suplimentară a metalului sau aliajului pasivabil cu mici proporţii de constituenţi catodici. Este cazul alierii, spre exemplu, a unor oţeluri de construcţie cu cuprul. Principial nu este exclusă, deci, nici posibilitatea protecţiei cu catozi protectori.

d) A l e g e r e a c o n s t r u c ţ i e i ş i a c o n d i ţ i i l o r d e e x p l o a t a r e c e l o r m a i r a ţ i o n a l e. Rezistenţa la coroziune a aparatelor, instalaţiilor industriale, a conductelor şi cablurilor subterane depinde, în sfîrşit, şi de modul în care se rezolvă asamblarea diverselor materiale şi detalii ale aparaturii, de calitatea construcţiei realizate.

Ca regulă elementară, trebuie evitate orice contacte metalice primejdioase din punct de vedere corosiv. Astfel, sînt, de exemplu, contactele fier-cupru sau aliaje de cupru; fier-nichel, fier-staniu etc. Uneori rezultă din construcţie însă tocmai asemenea îmbinări, în aparenţă inevitabile.

Dacă contactul primejdios nu poate fi evitat printr-un artificiu de construcţie, anihilarea acţiunii lui trebuie asigurată pe altă cale. Pentru aceasta, suprafeţele respective trebuie lăcuite sau izolate electric prin garnituri de mase plastice sau separate prin intermediul unui metal mai electronegativ decît metalul ce urmează a fi protejat. În acest scop, în contact cu apa pot fi folosite zincul sau depunerile de zinc.

O altă regulă ce trebuie respectată la realizarea unei construcţii se referă la evitarea adînciturilor ce ar putea reţine apa sau electrolitul. În acest sens trebuie evitate sudurile poroase. De asemenea, trebuie evitată trimiterea jeturilor directe lichid pe porţiunile mai calde ale aparaturii, pe cît posibil menţinînd viteze uniforme de curgere şi repartizarea uniformă de condiţii fizico-chimice în masa electrolitului în timpul proceselor.

În timpul exploatării aparaturii trebuie avut în vedere că uniformitatea condiţiilor de lucru se impune a fi păstrată nu numai în timpul unui ciclu de fabricaţie, ci şi în intervale mai largi de exploatare. De aceea trebuie evitate, pe cît posibil, alternările de medii oxidante şi reducătoare, acide şi bazice, reci şi calde, hiar dacă materialul se presupune rezistent în condiţiile respective.

Justa alegere a modului de construcţie şi a condiţiilor tehnologice de exploatare a aparaturii industriale poate asigura prelungirea însemnată a duratei lor de funcţionare.

*

Pagubele cauzate de distrugerile corosive justifică o preocupare organizată, sistematică şi continuă a unor cadre specializate în domeniul combaterii coroziunii, o activitate axată în prima etapă pe studiul aprofundat al cauzelor şi mecanismului coroziunii, urmată apoi de elaborarea şi aplicarea practică, cu forţele comune ale întreprinderii şi ale organelor competente din exterior, a celor mai raţionale şi eficace măsuri de protecţie anticorosivă.

Alături de preocuparea pentru obţinerea în ţară a unei game cît mai largi de materiale anticorosive moderne, o problemă de primă importanţă constituie în prezent şi formarea cadrelor inginereşti de specialitate.

În condiţiile regimului nostru democrat popular de dezvoltare multilaterală există toate premisele pentru rezolvarea cu succes a acestor probleme.

BIBLIOGRAFIE

1. A k i m o v G. V., Teoria i metodî isledovania corozii metalov, Izd. ANSSSR, M, 1945; A k i m o v G. V., Osnovî ucenia o corozii i zaşacite metalov, Metalurghizdat, 1946.
2. F r u m k i n A. N., B a g o ţ k i V. S., I o f a Z. A., K a b a n o v B. N., Cinetica proceselor de electrod, Editura Tehnică, Bucureşti, 1955.
3. T o m a ş o v N. D., Teoria corozii metalov, Metalurghizdat 1950; T o m a ş o v N. D., Corozia metalov s kislorodnoi depolarizaţiei, Izd. ANSSSR, 1947.
4. E v a n s U. R., Metallic Corrosion, Passivity and Protection, London 1948.
5. U h l i g H., The Corrosion Handbook, New-York, 1948.
6. T ö d t F., Korrosion und Korrosionsschutz, Berlin, 1955.
7. T o m a ş o v N. D., Coroziunea metalelor în industria chimică, în volumul „Metode şi procese în tehnologia chimică", Editura Tehnică Bucureşti, 1957.
8. T o m a ş o v N. D., Teoria corozii i puti povîşenia corozionnoi ustoicivosti metaliceskih splavov, în volumul „Corozia i zaşcita stalei", Masghiz, 1959.
9. A r h a r o v V. I., Okislenie metalov pri vîsokih temperaturah, Metalurghizdat, 1945.
10. W a g n e r C., Z. Phys. Chem. (B), 21, 25, 1933; 32, 447, 1936; 40, 445, 1938.
11. J u c N. P., Corozia i zaşcita metalov, Masghiz, 1957.
12. C l i n o v I. I., Coroziunea aparaturii chimice şi materiale rezistente la coroziune, Editura Tehnică, Bucureşti, 1957.
13. C l i n o v I. I., Himicescaia nauka i promîşlennost, tom. III, 4, 492, 1958.

14. Putilova I. B., Balezin E. A., Barannic V. I., Inghibitorî corozii metalov, Gozhimizdat, 1958.
15. Rosenfeld I. L., Persianţeva V. P., Himicescaia nauka i promîşlennost, tom. III, 4, 500, 1958.
16. Evans U. R., Chem. and Ind., 25, 617, 1953.
17. Petracchi G., Corrosione Esterne Degli Scafi ; trad. Corozia corpusov sudov, Sudpromghiz, 1959.
18. Tomaşov N. D., Cernova G. P., D.A.N., 104, 1, 104, 1955.
19. Edeleanu G., Natura, 17, 739, 1954 ; Metallurgia, 50, 113, 1954.
20. Colotîrkin I. M., Florianovici G. M., Himicescaia nauka i promîşlenost, tom. III, 4, 483, 1958.
21. Afanasiev P. A., în „Uglegrafitovîe materialî i ih primenenie v aparatostroenii, Profizdat, 1958.
22. Pritula V. A., Catodnaia zaşcita truboprovodov i rezervoarov Gostoptehizdat, 1950 ; Pritula V. A., Catodnaia zaşcita zadovscoi aparaturî, Goshimizdat, 1954.
23. Tomaşov N. D., Zaşcita metaliceskih construcţii ot corozii protectorami, Oboronghiz, 1940.
24. * * * Zaşcita podzemnîh metaliceskih soorujenii ot corozii, sub. red. Riabţev N. I., Moscova, 1959.
25. Vedenkin S. G., Corozionnîe svoistva metalov i splavov, Metalurghizdat, 1952.
26. * * * Corozia i himicescaia stoicost materialov, sub. red. Dolejal N. A., Masghiz, 1954.
27. Barannic V. P., Cratkii spravocinic po corozii, Goshimizdat, 1953.
28. Drinberg A. I., Gurevici E. S., Tihomirov A. V., Tehnologhia nemetaliceskih pocrîtii, Goshimizdat, 1957.
29. Frumkin A. N., Z. Phys. Chem. a, 160, 116, 1932.
30. Wagner C. şi Traud W., Z. Elektrochem, 44, 391, 1938.
31. Durdin I. V., Ucionie Zapiski L.G.U., 49, 3, 1939 ; J.O.H., 21, 801, 1951.
32. Sultin A. I., Jurn. Fiz. Chim., **15**, 370, 399, 1941 ; **18**, 61, 69, 1944.
33. Scorceletti V. V., Teoriticescaia electrochimia, Goshimizdat, 1959.
34. Ivanov I. V., Materiale rezistente la coroziune în industria alimentară. Ed. Agro-Silvică de Stat, Bucureşti, 1959.
35. Davies D. F., Evans U. R., Agar I. N., Proc. Roy. Soc. London, 225 A., 443, 1954 ; Hauffe K., Werkstoffe und Korrosion 6, 117, 1955.
36. Tomaşov N. D., Cernova G. P., D.A.N., **98**, 435, 1954 ; Batracov V. P., D.A.N., 99, 97, 1954.

CU PRIVIRE LA TRANSFERUL DE CĂLDURĂ SAU DE MATERIE DINTRE PARTICULE ŞI FLUID ÎNTR-UN STRAT FLUIDIZAT

E. Ruckenstein şi I. Teoreanu
Institutul Politehnic Bucureşti

Problemele care se referă la stratul fluidizat prezintă un deosebit interes practic, datorită numeroaselor aplicaţii ale acestui tip de contact dintre particule solide şi un fluid. Cele două probleme care se pun în acest caz, în legătură cu transferul de căldură, şi anume : *a)* de la un perete la stratul fluidizat şi *b)* de la agentul de fluidizare la particulele din strat, cît şi problema transportului de materie dintre particule şi fluid au făcut obiectul unui număr relativ mare de lucrări. În legătură cu transmiterea de căldură dintre un strat fluidizat şi un perete, au fost propuse atît corelaţii cu caracter empiric [1—4], cît şi corelaţii bazate pe modele fizice [5—9].

Pentru transferul de căldură sau de materie dintre particule şi fluid au fost propuse corelaţii care acoperă atît domeniul stratului fix, cît şi domeniul stratului fluidizat [10, 11]. Deoarece procesul dintr-un strat fluidizat este calitativ distinct de cel dintr-un strat fix, dintre particule şi fluid, atunci cînd agentul de fluidizare este un gaz, sînt de ordine de mărime diferite. Dacă, de pildă în lucrarea Todes [12] aduce obiecţii acestui mod de corelare. Trebuie, de asemenea, subliniat faptul că valorile indicate în literatură pentru coeficienţii de transfer de căldură sau de materie [11] se ajunge la concluzia că coeficientul de transport de materie gaz-particulă este relativ mare şi poate fi corelat cu aceeaşi ecuaţie ca şi în cazul lichid-particulă, în lucrarea [13] se ajunge la valori mici pentru acelaşi coeficient, care nu mai poate fi corelat cu ecuaţii valabile pentru cazul fluidizării cu lichide. Pentru cazul fluidizării cu lichide, între cele două lucrări [14, 15] cu caracter experimental, pe care le cunoaştem, nu există discordanţe însemnate.

Scopul prezentei lucrări este să examineze doar problema transferului de căldură sau de materie dintre particule şi fluid, şi anume, să explice rezultatele aparent discordante existente în literatură, în legătură cu această problemă şi să coreleze acest material experimental.

Sistematizarea materialului experimental se poate face însă numai pe baza examinării mecanismului prin care are loc procesul de transfer. Pentru explicarea mecanismului prin care are loc transmiterea de căldură sau de materie, este necesar să se pornească de la descrierea procesului hidrodinamic, deoarece procesul de transfer este determinat în mod esenţial de mişcarea fluidului şi a particulelor în strat. Din descrierile existente în literatură [16] cu privire la hidrodinamica stratului fluidizat, se

poate trage concluzia că fluidizarea este de două feluri. Atunci cînd agentul de fluidizare este un lichid, particulele solide sînt dispersate individual şi uniform, întregul strat fluidizat avînd o structură ordonată. În cazul fluidizării cu gaze, particulele solide formează „pachete" de particule, iar o parte din gaz străbate stratul sub formă de bule. În primul caz vom spune că fluidizarea este omogenă, iar în al doilea că este neomogenă.

În cazul fluidizării omogene, fracţiunea de goluri nu variază sensibil în interiorul stratului, în timp ce în cazul fluidizării neomogene, fracţiunea de goluri în pachetele de particule este mai mică decît fracţiunea de goluri medie în strat. Wilhelm şi Kwauk [16] au arătat pe cale empirică că există un anumit paralelism între gradul de neomogeneitate a stratului şi numărul lui Froude, iar Wicke şi Hedden [17] cît şi Travinsky [18] au adus unele justificări teoretice în sprijinul acestei observaţii. Din cele de mai sus poate fi trasă concluzia că este necesar să examinăm separat procesul de transfer de căldură sau de materie într-un strat fluidizat omogen, de cel dintr-un strat fluidizat neomogen.

Transferul de căldură sau de materie dintre fluid şi particule în cazul fluidizării omogene

Mecanismul transferului de căldură sau de materie dintre un fluid şi particule solide depinde, în primul rînd, de faptul dacă acestea din urmă se comportă sau nu ca particule cvasi-independente, adică de faptul dacă mişcarea fluidului peste o particulă cît şi a particulei nu este sau este afectată de particulele vecine. În cazul unei particule independente, fixe, numărul lui Nusselt (Nu) este funcţie de numărul lui Reynolds (Re) şi numărul lui Prandtl (Pr) *)

$$\mathrm{Nu} = F\,(\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr}) \qquad (1)$$

Într-un strat fluidizat, particulele solide nu sînt cvasi-independente între ele în sensul specificat mai sus decît pentru valori mari ale fracţiunii de goluri. Într-un ansamblu de particule neindependente, transferul de căldură sau de materie dintre fluid şi o particulă oarecare depinde şi de amestecarea provocată în fluid de grupul de particule solide. Este deci necesar ca în afară de mărimile de care depinde α în cazul unor particule independente, să apară şi o mărime care să caracterizeze grupul de particule solide. O astfel de mărime este fracţiunea de goluri ε. Trebuie subliniat şi faptul că ε caracterizează într-o anumită măsură şi starea de mişcare a particulelor solide. Într-adevăr, pentru $\varepsilon = 1$ are loc o antrenare totală, iar pentru $\varepsilon = \varepsilon_{minim}$ început de fluidizare. Din aceste motive, vom considera că în cazul unui strat fluidizat omogen,

$$\mathrm{Nu} = F_o\ (\mathrm{Re},\ \mathrm{Pr},\ \varepsilon) \qquad (2)$$

În stratul fluidizat, spre deosebire de cazul stratului fix, fracţiunea de goluri ε nu este o variabilă independentă. În cele ce urmează vom arăta că fracţiunea de goluri este funcţie de numărul lui Reynolds (Re) şi numărul lui Arhimede (Ar). Într-adevăr, deoarece în cazul fluidizării omogene particulele solide sînt dispersate individual şi uniform, stratul fluidizat este într-o anumită măsură o prelungire a unui strat fix; este deci plauzibil ca pierderea de presiune prin strat să fie dată de o relaţie care are aceeaşi formă cu aceea valabilă în cazul unui strat fix *).

Din această imagine a stratului, rezultă afirmaţia făcută mai sus că ε este o funcţie de Re şi Ar. În cazul unui strat fix, căderea de presiune este dată de expresia

$$\Delta P = \lambda \frac{L}{d_e} \cdot \frac{u^2}{2g} \cdot \gamma_f\ , \qquad (3)$$

în care λ — factorul de frecare, este o funcţie de numărul lui Reynolds $\overset{*}{\mathrm{Re}} = \frac{u d_e}{\nu}$, iar diametrul echivalent d_e este definit prin ecuaţia

$$d_e = \frac{4\varepsilon V}{A} \cdot \qquad (4)$$

Pentru particule sferice

$$d_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \cdot d \cdot \qquad (4')$$

Deoarece în cazul stratului fluidizat

$$\Delta P \approx (\gamma_s - \gamma_f)\ (1-\varepsilon) \cdot L, \qquad (5)$$

din ecuaţiile (3) şi (5) rezultă:

$$2\,(1-\varepsilon).\ \overset{*}{\mathrm{Ar}}.\ \overset{*}{\mathrm{Re}}^{-2} = \lambda = F(\overset{*}{\mathrm{Re}}) \qquad (6)$$

unde $$\overset{*}{\mathrm{Ar}} \equiv \frac{d_e^3 g}{\nu^2} \cdot \frac{\gamma_s - \gamma_f}{\gamma_f}\ .$$

Pe baza ecuaţiei (6), se ajunge la concluzia că **)

$$\varepsilon = f\ (\mathrm{Re},\ \mathrm{Ar}). \qquad (7)$$

---

*) În cazul transmiterii căldurii $\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d}{\lambda}$ şi $\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{a}$ · În cazul transportului de materie, $\mathrm{Nu} = \frac{kd}{D}$ şi $\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{D}$ ·

*) Presupunem că mişcarea particulelor solide nu afectează în mod esenţial căderea de presiune.

**) Pe baza unor rezultate experimentale din literatură [16, 19], se poate pune în evidenţă şi influenţa de altfel mai puţin importantă, pe care o au şi alţi factori, cum ar fi de pildă înălţimea şi diametrul stratului, asupra valorii lui ε Probabil că aceasta este una din cauzele răspîndirii relative a punctelor experimentale din reprezentarea grafică din fig. 2. Experienţe ulterioare mai complete privind fluidizarea cu lichide vor lămuri mai bine această problemă.

Pentru particulele care nu sînt sferice trebuie să se ia în considerație și factorul de formă.

Ținînd seamă de relația (7), ecuația (2) poate fi scrisă sub forma :

$$Nu = F_1 (Re, Pr, Ar). \quad (8)$$

Aceste observații ne-au sugerat să reprezentăm rezultatele experimentale ale lui Mc Cune și Wilhelm [14], cît și cele ale lui Evans și Gerald [15], privind transportul de materie dintre particulele solide și apă, punînd în abscisă numărul lui Reynolds și în ordonată $NuPr^{-1/3}$. În acest mod se obține familia de curbe din figura 1, fiecare curbă fiind caracterizată printr-o anumită valoare pentru numărul lui Arhimede. Toate aceste curbe prezintă un maxim, a cărui apariție poate fi explicată, dacă pornim de la ecuația (2), în felul următor : pentru un număr Reynolds dat, amestecarea provocată de ansamblul de particule este cu atît mai intensă cu cît ε este mai mic ; deoarece este firesc ca numărul lui Nusselt să crească cu intensitatea amestecării, rezultă că

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}\right)_{Re} < 0.$$

Deoarece pe de altă parte

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial Re}\right)_{\varepsilon} > 0 \text{ și } \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial Re}\right)_{Ar} > 0,$$

rezultă că

$$\frac{dF_0}{dRe} = \left(\frac{\partial F_0}{\partial Re}\right)_{\varepsilon} + \left(\frac{\partial F_0}{\partial \varepsilon}\right)_{Re} \cdot \frac{d\varepsilon}{dRe}$$

se poate anula pentru o anumită valoare a lui Re, valoare care depinde de numărul lui Arhimede (Ar).

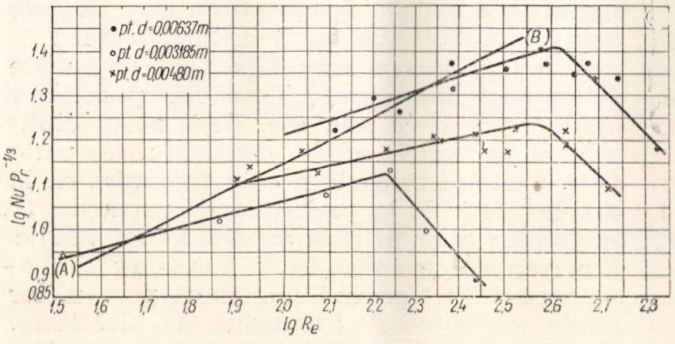


Fig. 1.

Curbele din fig. 1 pot fi suprapuse într-un mod satisfăcător într-o singură curbă, dacă se reprezintă în ordonată $NuPr^{-1/3}.Ar^{-0.29}$ și în abscisă $ReAr^{-0.4}$. În fig. 2 este făcută o astfel de reprezentare grafică.

Curba prezintă un maxim pentru $ReAr^{-0.4} = 2,15$. Pentru valori ale lui $ReAr^{-0.4} < 2,15$, numărul lui Nusselt poate fi calculat cu ajutorul ecuației

$$Nu = 0,426\ Re^{0,30}\ Pr^{1/3}\ Ar^{0,17} \quad (9)$$

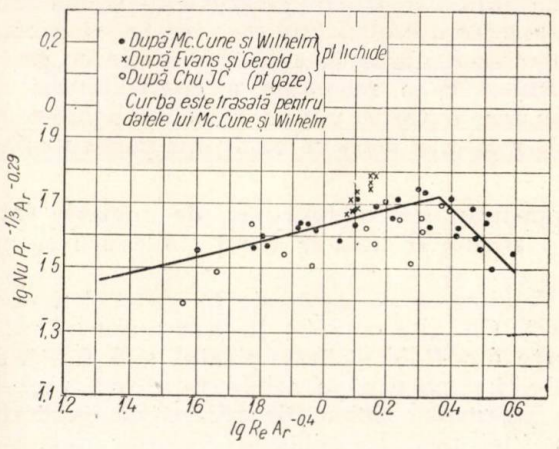


Fig. 2.

Pentru $ReAr^{-0.4} > 2,15$, numărul lui Nusselt este dat de ecuația

$$Nu = 0,943\ Re^{-1}\ Pr^{1/3}\ Ar^{0,69} \quad (10)$$

Dacă comparăm ecuațiile (9) și (10), rezultă că în primul caz, influența numărului lui Arhimede este mai puțin importantă decît în al doilea caz. În ce privește influența numărului lui Reynolds, trebuie remarcat faptul că descreșterea numărului lui Nusselt în ecuația (10), în funcție de numărul lui Reynolds, este extrem de rapidă.

Din ecuațiile obținute se degajă următoarea concluzie cu caracter practic : pentru obținerea unei valori maxime pentru coeficientul de transfer trebuie satisfăcută condiția :

$$ReAr^{-0,4} = 2,15. \quad (11)$$

Datorită influenței importante pe care o are valoarea numărului lui Reynolds asupra valorii numărului lui Nusselt, o micșorare și îndeosebi o creștere a vitezei fluidului față de valoarea optimă dată de ecuația (11), duce la o micșorare importantă a coeficientului de transport.

Credem că nu este lipsită de interes compararea ecuației (9) și (10) cu ecuația valabilă pentru transportul de materie de la o particulă solidă fixă, la un lichid. Pentru acest din urmă caz a putut fi stabilită pe cale teoretică [20, 21], ecuația

$$Nu = 0,8\ Re^{1/2}\ Pr^{1/3}, \quad (12)$$

care nu conduce la rezultate esențial diferite de ecuația empirică din [22].

Comparația menționată poate fi făcută cel mai ușor reprezentînd ecuația (12) în fig. 1. Dreapta AB din această figură reprezintă ecuația (12). Rezultă că pentru un anumit do-

meniu, coeficientul de transfer de materie în cazul stratului fluidizat este mai mare, iar în alt domeniu este mai mic, decît în cazul unei particule fixe. Acest fapt se poate explica prin cele două influenţe pe care le are fluidizarea asupra procesului de transfer : *a)* amestecarea realizată de ansamblul de particule solide tinde să mărească coeficientul de transfer şi *b)* mişcarea particulelor în aceeaşi direcţie cu gazul, conduce la o micşorare a coeficientului de transfer, datorită vitezei relative lichid-particulă mai mici decît în cazul unei particule fixe.

Transferul de căldură sau de materie între particule şi fluid în cazul fluidizării cu gaz

Fluidizarea cu gaze este în general neomogenă. Cu alte cuvinte, în acest caz, o mare parte din fluid străbate stratul sub formă de bule, iar particulele solide formează pachete de particule. Sîntem de părere că explicaţia apariţiei neomogeneităţilor trebuie căutată în forţele de frecare interparticule. Aceste forţe, impiedicînd expansiunea regulată a stratului, determină ca o parte din debitul de gaz să străbată stratul sub formă de bule. Bulele iau naştere în iregularităţile (golurile) de la baza stratului şi constituie o fază distinctă, puţin miscibilă cu gazul care curge prin pachetele de particule. Lucrurile stau astfel atîta vreme cît presiunea hidrostatică în bule este prea mică pentru a putea învinge forţele interparticule şi a destrăma pachetele de particule. Pe măsură ce viteza gazului creşte, este însă probabil ca gradul de independenţă a particulelor solide în pachetele de particule să crească (forţele interparticule să scadă) şi este posibil ca presiunea hidrostatică din bule să învingă forţele interparticule şi deci ca bulele să se „dizolve" în faza continuă. Bulele care se formează la viteze mai mari în iregularităţile stratului nu au caracterul stabil, de fază aproape distinctă, al bulelor care se formează la viteze mai mici. Ele sînt instabile, „se dizolvă" pe măsură ce se formează, realizînd pe această cale o intensificare a amestecării gaz-particule individuale. Această intensificare a amestecării gaz-particule individuale face ca stratul fluidizat să capete o structură mai omogenă. Un argument în sprijinul acestei reprezentări a procesului de fluidizare cu gaz îl constituie şi faptul că există un domeniu, spre viteze mari, în care fracţia de goluri poate fi corelată cu ecuaţii valabile pentru fluidizarea cu lichide. Acest lucru se poate explica tocmai prin instabilitatea bulelor, instabilitate care, avînd ca efect dizolvările continue, provoacă fluctuaţii locale în fracţia de goluri, fluctuaţii care se compensează reciproc cînd se consideră o valoare medie, în tot stratul, a fracţiei de goluri. Dacă aşa stau lucrurile, atunci domeniul de fluidizare neomogenă poate fi împărţit în două regiuni : *a)* o regiune în care se formează bule mai stabile şi amestecarea gaz-particule individuale este slabă (zona în care predomină forţele interparticule) şi *b)* o regiune la viteze mai mari, în care se formează bule instabile şi amestecarea gaz-particule individuale este mai bună. Avînd în vedere faptul că structura stratului fluidizat este mai omogenă în cea de a doua zonă, vom numi această zonă cvasi-omogenă.

În literatură există un bogat material experimental privind transferul de căldură sau de materie între gaz şi particule [11, 13, 23, 24]. Remarcăm în primul rînd faptul că rezultatele experimentale ale lui C h u nu sînt prea depărtate de curba din fig. 2, valabilă pentru fluidizarea omogenă. Este deci probabil că experienţele lui C h u au fost făcute în zona cvasi-omogenă pusă în evidenţă mai sus.

Celelalte rezultate experimentale [13, 23, 24] *) se caracterizează prin valori foarte mici de ordinul lui 1 kcal/m^{2}h grad pentru coeficientul de transfer de căldură definit prin ecuaţia

$$q = \alpha'_p (t - T), \qquad (13)$$

în care t reprezintă temperatura gazului la ieşirea din strat şi T temperatura solidului. În aceste cazuri, fluidizarea este neomogenă, cu neomogeneităţi practic stabile şi după cum vom arăta, în cele ce urmează, valorile foarte mici ale acestui coeficient de transfer de căldură pot fi explicate prin existenţa bulelor stabile de gaz.

Din imaginea prezentată mai sus pentru hidrodinamica stratului fluidizat se poate trage concluzia că atunci cînd are loc fluidizarea cu bule stabile, lucrurile se petrec ca şi cum două „faze" schimbă căldură cu particulele solide. O fază (faza continuă), constituită dintr-o fracţiune din gaz, trece prin pachetele de particule solide, iar o altă fază (faza discontinuă), reprezentată de cealaltă fracţiune de gaz, străbate stratul fluidizat sub fomă de bule stabile.

Avînd în vedere suprafaţa mult mai mare de contact dintre particulele din pachete şi fluidul care trece prin ele, decît aceea dintre bule şi particulele solide, cea mai mare parte din cantitatea de căldură este transmisă de la gaz la particule în pachetele de particule. Să examinăm acum pe baza acestui model bifazic experienţele efectuate de W a m s l e y şi J o h a n s e n [23] privind încălzirea particulelor solide cu ajutorul agentului de fluidizare. W a m s l e y şi J o h a n s e n au obţinut

*) În lucrarea [13] se obţin pentru coeficienţii de transfer de căldură valori mai mari, cuprinse între 10—50 kcal/m^{2}h grad. După cum se menţionează în [23] acest lucru se datoreşte unei erori principiale. Recalcularea acestor coeficienţi conduce la valori de acelaşi ordin de mărime cu cele ale lui W a m s l e y şi J o h a n s e n [23].

valoarea lui α'_p determinînd, pe cale experimentală, variaţia în timp a temperaturii gazului care părăseşte stratul fluidizat.

Să notăm cu ξ fracţiunea din debitul de gaz care străbate pachetele de particule solide şi să presupunem, pentru simplificare, că fracţiunea $1 - \xi$, care străbate stratul sub formă de bule, cedează particulelor solide o cantitate de căldură practic neglijabilă.

Cu alte cuvinte, dacă notăm cu t' temperatura cu care fracţiunea din debitul de gaz care trece prin pachetele de particule părăseşte stratul fluidizat şi cu t_i temperatura cu care intră gazul în stratul fluidizat, temperatura medie t pe care o măsurăm la ieşirea din strat va fi dată de ecuaţia :

$$t = \xi t' + (1 - \xi) t_i. \tag{14}$$

Datorită amestecării care are loc în gazul care curge prin pachetele de particule, temperatura sa poate fi considerată practic egală cu t' în aceste pachete. Un bilanţ termic permite să scriem

$$Wc_s \frac{dT}{d\theta} = Gc(t_i - t) - LS\varepsilon'\gamma_f c \frac{dt'}{d\theta}. \tag{15}$$

Datorită amestecării care are loc în gazul transferul de căldură are loc practic numai între gazul care curge prin pachetele de particule şi particulele solide, este firesc să definim un coeficient de transfer de căldură cu ajutorul ecuaţiei :

$$q = \alpha_p (t' - T). \tag{13'}$$

Folosind ecuaţia (13'), putem scrie

$$Wc_s \frac{dT}{d\theta} = Gc(t_i - t) - LS\varepsilon'\gamma_f c \frac{dt'}{d\theta} = A\alpha_p (t' - T) \tag{16}$$

Deoarece cantitatea de căldură reţinută în unitatea de timp de gazul din stratul fluidizat este mică în comparaţie cu cantitatea de căldură acumulată în unitatea de timp de materialul solid, vom neglija, în ecuaţia (16), termenul $LS\varepsilon'\gamma_f c \frac{dt'}{d\theta}$

$$Wc_s \frac{dT}{d\theta} = Gc(t_i - t) = A\alpha_p (t' - T). \tag{17}$$

Din ecuaţiile (14) şi (17), se obţine ecuaţia

$$Gc(t_i - t) = A\alpha_p \left(\frac{t}{\xi} - \frac{1 - \xi}{\xi} t_i - T \right), \tag{18}$$

care, prin diferenţiere, conduce la

$$dT = \left(\frac{Gc}{A\alpha_p} + \frac{1}{\xi} \right) dt. \tag{18'}$$

Ca urmare, din ecuaţiile (17) şi (18'), se obţine

$$\left(\frac{Wc_s}{A\alpha_p} + \frac{Wc_s}{\xi Gc} \right) dt = (t_i - t)\, d\theta. \tag{19}$$

Prin integrarea ecuaţiei diferenţiale (19), rezultă

$$\ln \frac{(t_i - t)}{(t_i - t)_0} = -\left(\frac{Wc_s}{A\alpha_p} + \frac{Wc_s}{Gc} \cdot \frac{1}{\xi} \right)^{-1} \theta \equiv -\beta\theta. \tag{20}$$

Ecuaţia stabilită de W a m s l e y şi J o h a n s e n [23] se deosebeşte de ecuaţia (20) prin aceea că în locul lui ξ apare un factor egal cu unitatea şi în locul lui α_p apare α'_p. Deoarece pachetele de particule au o structură omogenă, putem calcula coeficientul de transfer de căldură α_p cu ajutorul ecuaţiilor valabile în cazul fluidizării omogene. Cunoscînd pe cale experimentală valorile temperaturii t, funcţia de θ, putem determina β.

Deci folosind expresia de mai sus pentru β, precum şi ecuaţiile (9) sau (10), valabile pentru fluidizarea omogenă, se poate calcula ξ şi evalua α_p*) . Astfel, pentru rezultatele experimentale ale lui W a m s l e y şi J o h a n s e n se obţin pentru α_p valori cuprinse între 10^2 şi 10^3 iar pentru ξ valori de aproximativ $^2/_3 \div {}^7/_8$. Faptul că α'_p (coeficientul de transfer de căldură, definit prin ecuaţia (13), pe care-l foloseşte W a m s l e y şi J o h a n s e n, precum şi ceilalţi cercetători [24]) este mic, poate fi explicat prin existenţa neomogeneităţilor. Într-adevăr, ţinînd seama că

$$\alpha_p (t' - T) = \alpha'_p (t - T)$$

şi că

$$Gc(t_i - t) = A\alpha_p \left(\frac{t}{\xi} - \frac{1 - \xi}{\xi} t_i - T \right),$$

rezultă uşor că

$$\alpha'_p = \alpha_p \frac{cG/(\alpha_p A)}{cG/(\alpha_p A) + (1 - \xi)/\xi}. \tag{21}$$

In cazul fluidizării omogene $\xi = 1$ şi deci $\alpha_p = \alpha_p$.

Remarcăm că în multe cazuri $\frac{Gc}{\alpha_p A} \ll \frac{1-\xi}{\xi}$ aşa că ecuaţia (21) se poate scrie sub forma

$$\alpha'_p \approx \frac{cG}{A} \frac{\xi}{1-\xi}. \tag{21'}$$

Să evaluăm cu ajutorul ecuaţiei (21) valoarea lui α_p' pentru condiţiile experimentale din [23]. În acest caz $c \approx 0{,}20$ kcal/kg grad ; $G \approx 4$ kg/h ; $A \approx 5{,}5$ m^2, iar din calculele noastre rezultă că $\alpha_p \approx 300$ kcal/m^2 h grad, iar $\xi \approx 0{,}8$. Se obţine că $\alpha'_p = 1$ kcal/m^2 h grad.

*) Viteza din (9) sau (10) trebuie calculată cu ecuaţia $\xi G/(\gamma_f S\psi)$. Remarcăm însă că ψ— care este de altfel greu de calculat — afectează valoarea lui α_p şi nu afectează practic de loc valorile lui ξ şi α'_p. Chiar dacă alegem pentru ψ valorile 1 şi 0,1, se obţin pentru α_p, cu ajutorul ecuaţiei (9), valori de acelaşi ordin de mărime, iar valorile lui ξ şi α'_p rămîn aceleaşi (vezi valorile numerice de mai jos).

Menționăm faptul că ecuația (21) permite obținerea unor informații în legătură cu mărimea ξ.

In concluzie trebuie subliniat faptul că realizarea unei fluidizări omogene are o mare importanță pentru intensificarea transferului de căldură sau de materie în întregul volum al stratului fluidizat. Apariția neomogeneităților face ca o parte din gaz să nu participe decît în mică măsură la procesul de transfer, micșorîndu-se eficiența acestuia și obținîndu-se în acest mod valori mici pentru coeficientul de transfer de căldură mediu α'_p definit prin ecuația (13).

Extinderea la un strat fluidizat a unui model folosit pentru un strat fix

Obținerea unei expresii cu caracter teoretic pentru coeficientul de transfer fluid-particulă α_p într-un strat fluidizat omogen este o problemă dificilă. Întrezărim deocamdată, în acest sens, doar o anumită extensiune la cazul stratului fluidizat a unei sugestii date de R a n z [25] pentru cazul stratului fix. R a n z consideră că o particulă din stratul fix poate fi privită ca o particulă independentă, supusă vitezei unui jet de fluid care curge prin secțiunea liberă minimă formată de particule. Pentru un aranjament romboedric al sferelor, rezultă că viteza jetului este de 10,7 ori mai mare decît viteza fluidului în tubul gol. Rezultate experimentale privind stratul fix au putut fi corelate în mod satisfăcător cu ecuația valabilă pentru o particulă fixă, dacă se înlocuiește în ecuație viteza cu o valoare de 9,1 ori mai mare decît viteza în tubul gol. Acest lucru ne-a sugerat să determinăm și pentru cazul stratului fluidizat cu ce valoare trebuie înlocuită viteza în ecuația (12) pentru a se obține concordanță cu experiența. În fig. 3 am reprezentat, funcție

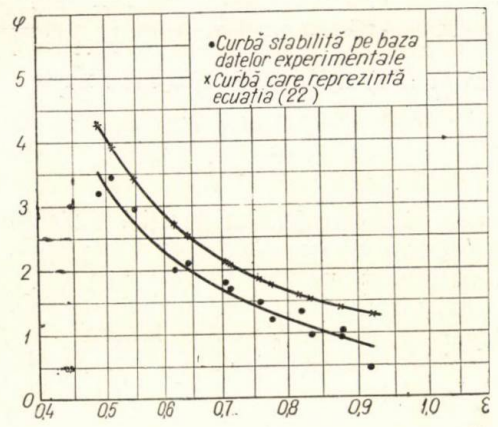


Fig. 3.

de fracția de goluri ε, raportul φ dintre viteza cu care trebuie să înlocuim pe aceea din ecuația (12) și viteza în tubul gol. Se observă că se obține o curbă unică. Ca o curiozitate, semnalăm și faptul că, dacă se consideră fiecare particulă supusă vitezei unui jet de fluid care curge prin secțiunea minimă liberă dintre patru sfere ale căror centre sînt dispuse în vîrfurile unui pătrat care formează cu particula respectivă o piramidă a cărei înălțime este egală cu latura pătratului, se obține pentru φ o ecuație destul de apropiată de rezultatele experimentale (fig. 3).

Pentru latura D_r a pătratului se obține, în acest caz, ușor

$$D_r = \left(\frac{\pi}{6(1-\varepsilon)}\right)^{1/3} \cdot d$$

iar pentru φ expresia

$$\varphi = \frac{1}{1 - \frac{\pi}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \cdot (1-\varepsilon)^{2/3}}. \qquad (22)$$

Discordanța dintre curbe este mai mare spre valori ale lui ε mai apropiate de unitate, pentrucă modelul folosit nu ține seama și de mișcarea particulelor în sensul curgerii fluidului.

Concluzii

În prezenta lucrare a fost examinat mecanismul prin care are loc transferul de căldură sau de materie dintre particule și fluid, într-un strat fluidizat, obținîndu-se pe această cale o serie de ecuații care pot fi folosite în calcule de proiectare. Examinarea acestui mecanism duce, în primul rînd, la concluzia că este necesară stabilirea unor ecuații diferite pentru fluidizarea omogenă și aceea neomogenă.

a) Pentru fluidizarea omogenă, autorii propun ecuațiile

$$Nu = 0{,}426\, Re^{0{,}30}\, Pr^{1/3}\, Ar^{0{,}17} \text{ pentru } Re\, Ar^{-0{,}4} < 2{,}15 \qquad (9)$$

$$Nu = 0{,}943\, Re^{-1}\, Pr^{1/3}\, Ar^{0{,}69} \text{ pentru } Re\, Ar^{-0{,}4} > 2{,}15 \qquad (10)$$

Trebuie subliniată și următoarea concluzie importantă din punct de vedere practic: pentru obținerea unei valori maxime pentru coeficientul de transfer, este necesar ca viteza fluidului să satisfacă ecuația

$$Re\, Ar^{-0{,}4} = 2{,}15.$$

b) În cazul fluidizării neomogene (caracteristică fluidizării cu gaze), autorii au stabilit pentru coeficientul de transfer definit prin ecuația (13), expresia

$$\alpha'_p \approx \frac{cG}{A}\,\frac{\xi}{1-\xi}, \qquad (21')$$

care permite explicarea valorilor mici constatate pe cale experimentală, de unii autori, pentru α'_p.

Deoarece în cazul fluidizării omogene coeficientul de transfer are valori mult mai mari, rezultă că este importantă din punct de vedere practic, realizarea unui strat fluidizat cu o structură cît mai omogenă.

În prezenta lucrare au fost aduse argumente în sprijinul existenței, la viteze mai mari, a unei zone, în care stratul fluidizat cu gaz are o structură mai omogenă.

Notații :

$Fr = \frac{u^2}{gd}$ — Numărul lui Froude.

$Re = \frac{ud}{\nu}$ — Numărul lui Reynolds.

$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$ — Numărul lui Nusselt definit în cazul transmiterii căldurii.

$Nu = \frac{kd}{D}$ — Numărul lui Nusselt definit în cazul transportului de materie.

$Pr = \frac{\nu}{a}$ — Numărul lui Prandtl definit în cazul transmiterii căldurii.

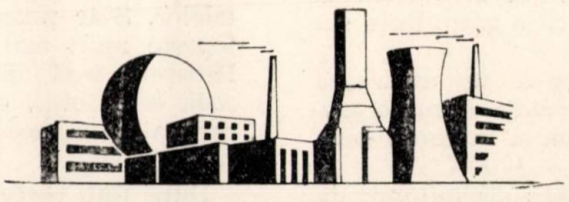
$Pr = \frac{\nu}{D}$ — Numărul lui Prandtl definit în cazul transportului de materie.

$Ar = \frac{d^3 g}{\nu^2} \frac{\gamma_s - \gamma_f}{\gamma_f}$ — Numărul lui Arhimede.

u — Viteza gazului în tubul gol.
d — Diametrul unei particule solide.
g — Accelerația gravității.
ν — Vîscozitatea cinematică.
α — Coeficientul de tranfer de căldură.
λ — Conductivitatea termică a fluidului.
k — Coeficientul de transport de materie.
D — Coeficientul de difuziune a fluidului.
$a = \frac{\lambda}{c\gamma_f}$ — Difuzarea termică a fluidului.
c — Căldura specifică a fluidului.
γ_f — Greutatea specifică a fluidului.
γ_s — Greutatea specifică a solidului.
ε — Fracțiunea de goluri.
ε' — Fracțiunea din volumul stratului fluidizat ocupată de gazul care trece prin pachetele de particule.
L — Înălțimea stratului.
V — Volumul stratului.
A — Suprafața particulelor solide.
c_s — Căldura specifică a solidului.
W — Greutatea particulelor solide.
T — Temperatura solidului.
S — Secțiunea tubului.
G — Debitul de gaz.
θ — Timpul.
ψ — Fracțiunea din secțiunea coloanei de fluidizare ocupată de pachetele de particule.

BIBLIOGRAFIE

1. Dow W. M. și Iakob M., Chem. Eng. Progress, *40*, p. 637, 1951.
2. Richardson J. F., Mitson A. E., Trans. Inst. chem. Eng. *36*, p. 270, 1958.
3. Ruckenstein E., Shorr V., Suciu G., Studii și cercetări de fizică, *10*, p. 235, 1959.
4. Othmer D. E., Fluidization, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956.
5. Levenspiel O., Walton J. S., Chem. Eng. Progress, Symposium series, *50*, nr. 9, 1954.
6. Ruckenstein E., Shorr V., Studii și cercetări de Energetică, 8, p. 8, 1958.
7. Mickley H. S., Fairbanks D. F., A. I. Ch. E. Journal, **1** p. 374, 1955.
8. Kramers H., Chem. Eng. Science, *8*, p. 55, 1958.
9. Ruckenstein E., Revista de Chimie, București, *9*, p. 45, 1959.
10. Gamson B. W., Chem. Eng. Progress, *47*, p. 19, 1951.
11. Chu J., Hall I., Wetterolh W. A., Chem. Eng. Progress, *49*, p. 141, 1953.
12. Todes O. M., Procese și metode în tehnologia chimică, Ed. Tehnică, București, 1957.
13. Kettenring K. N., Manderfield E. L., Smith J. M., Chem. Eng. Progress, *46*, p. 139, 1950.
14. Mc Cune L. K., Wilhelm R. H., Ind. Eng. Chem. 41, p. 1124, 1949.
15. Evans G. G., Gerald C. F., Chem. Eng. Progress, *49*, p. 201, 1948.
16. Wilhelm R. H., Kwauk M., Chem. Eng. Progress, 44, p. 201, 1948.
17. Wicke E., Hedden K., Chem. Ing. Tehnick, *24*, p. 82, 1952.
18. Travinsky H., Chem. Ing. Tehnick, *25*, p. 229, 1953.
19. Suciu G., Shorr V., Revista de Chimie, București, *9*, p. 482, 1958.
20. Axelrud G. A., Jurnal Fiziceskoi Himii, *27*, p. 1446, 1953.
21. Ruckenstein E., Revista de Chimie București, *10*, p. 500, 1959.
22. Garner F. H., Suckling R. D., A. I. Ch., E. Journal, 4, p. 114, 1958.
23. Wamsley W. W., Iohansen L. M., Chem. Eng. Progress, *50*, p. 347, 1954.
24. Ciborovski I., Roșak I., Injinerno-fizicescki jurnal, Minsc, nr. 2, p. 3, 1959.
25. Ranz W. E., Chem. Eng. Progress, *48*, p. 247, 1952.



SODĂ GREA

Ing. I. Peteu, ing. Gh. Uţă şi ing. V. Săvulescu

Potrivit statisticilor, producţia de sodă calcinată se repartizează, pe consumatori, aproximativ în felul următor :

Chimie	10%
Petrol	12%
Sticlă	56%
Epurarea apei	2%
Metalurgie	5%
Export	10%
Diverse	5%
	100%

Din cele de mai sus se vede că principalul consumator de sodă calcinată este industria sticlei, care se înscrie cu un necesar de circa 56% din producţie.

Sticla se produce în diferite tipuri de cuptoare cu vatră în care masa topită este încălzită indirect prin radiaţia bolţii cuptorului. Din cauza curenţilor provocaţi de gazele arse care circulă pe deasupra şarjei de sodă-nisip şi a masei în curs de topire, parte din soda calcinată este antrenată în canalele de gaze arse şi, în mod deosebit, în recuperatorul de căldură.

Acest inconvenient apare şi în alte industrii care folosesc soda calcinată la topire şi se datoreşte faptului că soda calcinată ordinară are o greutate volumetrică de 0,5—0,6 kg/m³, fiind mult prea uşoară faţă de viteza curentului de gaze arse care circulă prin cuptor.

Soda densă în greutate volumetrică mare se impune în industria sticlei, la fabricarea silicatului de sodiu, a ultramarinului şi a fosfaţilor; de asemenea, la obţinerea aluminiului după procedeul Le Chatelier-Loewig, a cromaţilor, la fluidizarea şi desulfurarea topiturii de fier şi la îndepărtarea arsenului din minereul de cupru. Pentru a satisface cererile diferiţilor consumatori s-au fabricat diferite feluri de sodă grea, care se deosebesc între ele prin mărimea granulelor.

Pentru industria sticlei se utilizează sodă grea care nu este desprăfuită şi conţine un mare procent de granule cu un diametru mai mic de 0,5 mm, precum şi praf. De asemenea, se utilizează şi soda grea desprăfuită din care s-au îndepărtat, prin cernere, cristalele peste 1 sau 2 mm, iar prin desprăfuire într-un curent de aer cu 0,17 m/s, cristalele cu o granulaţie sub 0,1 mm.

Pentru industria metalurgică se utilizează soda grea desprăfuită cu cristale avînd o granulaţie mai mare de 0,3 mm şi mergînd pînă la 2 mm.

Se utilizează şi aşa-numita sodă aglomerată (Klumpensoda, soude granulée, granular soda ash), care are particule cu diametrul peste 2 mm, mergînd pînă la 16 mm şi un sort special cu granule peste 16 mm.

În cele ce urmează vom examina condiţiile ce se cer sodei în diferite industrii.

Soda pentru industria sticlei trebuie să nu conţină praf, să formeze cu nisipul un amestec omogen şi să se topească repede.

Praful este constituit din particulele cu granulaţia mai mică de 0,1 mm. S-a stabilit că limita aceasta de desprăfuire este cîteodată insuficientă, deoarece în cuptoarele vană cu productivitate sporită, în care gazul circulă cu o viteză mare (0,82 m/s) sînt antrenate chiar granulele de 0,15—0,20 mm.

Cantitatea mică de praf pe care o conţine soda grea constituie cel mai mare avantaj al acesteia faţă de soda uşoară.

Omogenitatea amestecului se obţine prin evitarea segregării în timpul prelucrării.

Uniformitatea amestecului este prima condiţie cerută pentru obţinerea unei sticle de calitate. Ca să se realizeze şi să se menţină această uniformitate, cristalele de sodă trebuie să aibă aceeaşi mărime ca şi cristalele de nisip sau să fie cu ceva mai mici. Motivul acestei condiţii este uşor de întrevăzut : cristalele mari se adună la marginea amestecului, iar părţile mai mici ale amestecului rămîn la mijloc. În felul acesta partea de jos a amestecului este mai bogată în sodă decît partea superioară. S-a stabilit că segregarea este minimală şi deci amestecul este mai omogen dacă se realizează modulul :

$$A = \frac{\text{diametrul mijlociu al granulelor de sodă}}{\text{diametrul mijlociu al granulelor de nisip}} = 0{,}7.$$

Dacă, de exemplu, o fabrică de sticlă utilizează un nisip foarte fin, 75% din grăunţe mai mici de 0,25 mm, soda grea obişnuită nu ar fi indicată. Trebuie să se utilizeaze o sodă calcinată ale cărei cristale să aibă o granulaţie sub 0,25 mm.

S-a stabilit că o sodă grea, avînd 85% din cristale cu o granulaţie între 0,063 şi 0,254 mm, corespunde unui nisip cu grăunţe, avînd diametrul între 0,127 şi 0,421 mm.

Viteza de topire depinde de mărimea cristalelor. S-ar putea imputa sodei grele că se topeşte mult mai greu decît soda ordinară. Deoarece însă, din componenţa amestecului, soda este totuşi componentul care se topeşte cel mai uşor, acest dezavantaj poate fi trecut cu vederea.

După unii cercetători, se pare că este de recomandat să se evite cristalele cu o granulaţie peste 1 mm.

Din cele arătate se vede că este foarte greu să se prescrie o anumită granulaţie pentru cristalele de sodă grea ce se utilizează în industria sticlei, deoarece aceasta trebuie să aibă o granulaţie corespunzătoare grăuntelui de nisip. Principalul lucru este ca mărimea granulelor să fie uniformă, adică limitele superioare şi inferioare să fie cît mai apropiate ; soda să nu conţină nici cristale prea mari, dar nici praf.

În străinătate se prescrie ca soda grea să îndeplinească următoarele condiţii (tabela 1).

Tabela 1

Granulometria	Media a trei probe	Valori
Reziduu 1 mm	mai puţin ca 10 %	mai puţin ca 12 %
Sortat 0,6-0,2 mm	mai puţin ca 50%	mai puţin ca 45 %
Praf sub 0,1 mm	mai puţin ca 5%	mai puţin ca 6,5%

Greutatea volumetrică afînată trebuie să nu fie mai mică decît 1,1 kg/l.

Soda pentru industria metalurgică trebuie să fie cît mai bine desprăfuită. Experienţa a arătat că pentru scopul pe care-l urmăreşte metalurgia, este recomandabil să se utilizeze soda sub formă aglomerată. Dacă această calitate nu se va putea obţine, trebuie să se utilizeze un sort care să se limiteze la o granulaţie minimă de 0,3 mm.

În ceea ce priveşte compoziţia granulometrică, conform celor de mai sus, se deosebesc următoarele sorturi de sodă :

Tabela 2

Valori mijlocii	Sodă grea calibrată	Sodă grea pentru metal
Reziduu pe 1,97 mm	0	2
1,97 — 1,01	0	138
1,01 — 0,50	5	303
0,50 — 0,25	604	400
0,25 — 0,118	278	125
0,118 — 0,070	63	24
trece prin 0,070	50	8
	1 000 g	1 000 g

Soda aglomerată se prezintă destul de diferit în ceea ce priveşte compoziţia granulometrică. Dăm mai jos analiza de la două uzine de sodă :

Valori mijlocii	I	II
Reziduu pe 1,92 mm	495	318
1,92 — 1,06	442	119
1,06 — 0,45	33	16
0,45 — 0,25	8	37
0,25 — 0,118	6	166
0,118 — 0,064	5	259
trecere prin 0,064	11	85

Se observă că soda aglomerată conţine relativ multe părţi fine. Granulele nu sînt prea tari şi prin frecare se formează soda praf.

Soda grea, în comparaţie cu soda ordinară, prezintă în industria sticlei o serie de avantaje tehnice pe care le vom enumera în cele ce urmează.

Trebuie mai întîi se facem distincţia între :

— topituri de sticlă în vană ; sticlă de geamuri, butelii etc. ;

— topituri de sticlă în creuzet ; sticlă pentru oglinzi, cristale.

La cuptoarele cu vatră în care topitura vine în contact direct cu flacăra, curentul de gaz este destul de mare, aşa încît particulele de praf uşoare sînt antrenate.

Creuzetele, dimpotrivă, sînt închise ermetic, amestecul nu vine în contact cu flacăra şi nu sînt supuse niciunui curent de gaz.

Din acest punct de vedere, este mai indicat să se întrebuinţeze soda grea în fabricile de sticlă de geamuri şi butelii, decît în fabricile de oglinzi sau cristale.

Eliminarea pierderilor de praf prin curentul de gaze este cel mai mare avantaj al sodei grele, faţă de soda uşoară. Acest avantaj este foarte important la cuptoarele cu vatră, deoarece prăfuirea are următoarele inconveniente:

— neregularităţi în compoziţia amestecului ;

— pierderi de sodă ;

— corodarea bolţii cuptorului (soda vitrifică bolta şi coboară temperatura de topire a cărămizilor de şamotă) ;

— picăturile topite cad în topitură şi provoacă formarea de pietre în sticlă ;

— corodarea şi înfundarea camerelor şi canalelor pentru recuperarea căldurii şi în consecinţă o creştere a cheltuielilor de întreţinere şi reparaţie.

Aceste dezavantaje se micşorează simţitor dacă se utilizează soda grea. Omogenitatea amestecului a fost discutată mai sus. Mai trebuie adăugat că la topiturile de sticlă în creuzet, lipsa de omogenitate este mai dezavantajoasă decît în cuptoarele cu vană.

Utilizarea sodei grele permite să se introducă în cuptoare cantităţi mai mari de amestec şi prin aceasta creşte capacitatea de producţie a cuptorului. Acest avantaj este mai evident în cazul cuptoarelor creuzet. În general, se realizează o creştere a capacităţii de producţie, cu 10—15 %.

Pe aceleaşi considerente creşte capacitatea de depozitare în silozuri ; de asemenea, capacitatea de însăcuire şi prin aceasta se micşorează cota-parte de ambalaj. Soda grea este mai puţin sensibilă la umiditate şi la bioxidul de carbon din aer. Volumul sodei rămîne neschimbat.

Fiind lipsită de praf nu dăunează muncitorilor la manipulare, nu au loc pierderi prin prăfuire, pierderi care se apreciază la 4% din soda ordinară manipulată, ceea ce este foarte mult (o fabrică de sticlă manipulează anual circa 30 000 t sodă, deci se pierd prin prăfuire 1 200 t/an).

În fine, soda grea se pretează la transportul în vrac mult mai bine decît soda ordinară, iar cheltuielile de transport și manipulare sînt mai reduse.

Aceste avantaje au determinat ca o serie de uzine de sodă să-și completeze instalațiile și să fabrice sodă grea.

Avantajele nu pot căpăta totuși expresie valorică ; în orice caz cîștigul este evident, cu toate că prețul de cost al sodei grele este cu 3—7% mai ridicat decît al sodei ordinare.

În cele ce urmează dăm compoziția granulometrică a sodei grele fabricate în cîteva țări europene (tabela 3).

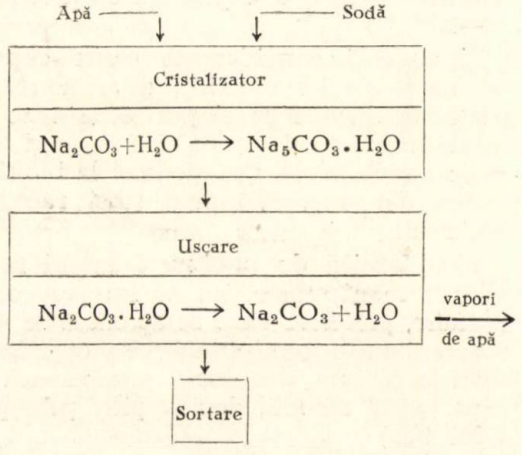
Tabela 3

Rest pe sita cu ochiuri de X mm la 1 kg sodă	R. P. Polonă	R. Cehoslovacă	Spania	Germania	Austria	Anglia
1	152	18	3	20	2	52
1,01 — 0,30	106	33	22	84	52	38
0,50 — 0,25	274	93	53	331	123	175
0,25 — 0,118	348	382	470	319	373	402
0,118 — 0,070	86	289	292	160	300	243
0,070	34	185	160	96	150	90
Total	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000
Cantitatea de praf (mg/kg)	131	234	—	130	232	133
Greutatea volumetrică la soda grea afinată (kg/dm³)	1,33	1,39	—	—	1,22	1,26

Principiul de fabricație

Soda grea se obține prin aglomerarea sodei calcinate ordinare, prin intermediul monohidratului de carbonat de sodiu. În acest scop, soda calcinată ordinară se stropește cu apă în cantitatea necesară obținerii produsului monohidrat $Na_2CO_3.H_2O$. Monohidratul se supune apoi unei operații de uscare, pentru îndepărtarea apei. Soda grea astfel obținută se sortează conform cerințelor pieții.

Schema de fabricație se prezintă principial astfel :



Tehnologia de fabricație

Oricare ar fi tipul aparatului în care se face cristalizarea, soda și apa se dozează în proporții bine determinate.

Teoretic, pentru obținerea monohidratului de Na_2CO_3 la 106 kg Na_2CO_3 trebuie adăugate 18 kg H_2O, adică 17% apă în raport cu cantitatea de sodă calcinată ordinară. Practic, cantitatea de apă ce se adaugă este de circa 22%. Respectarea proporției de apă - sodă este de foarte mare importanță deoarece de ea depinde randamentul fazei de calcinare. Un adaos prea mare de apă implică un consum mărit de căldură pentru eliminarea ei la faza uscare-deshidratare și totodată o diminuare a capacității cuptorului. De asemenea, se pot produce lipituri pe pereții cuptorului, ceea ce poate duce la deteriorarea lui.

Un adaos insuficient de apă echivalează cu o hidratare parțială a masei de sodă, deci cu transformarea parțială a acesteia în sodă grea, iar în faza uscare-deshidratare cu obținerea unui produs finit necorespunzător conținînd mult praf.

Un alt parametru de bază pentru obținerea unui produs corespunzător îl constituie temperatura apei cu care se face hidratarea. În principiu se lucrează cu o apă ce are o temperatură în jurul a 40°C. În tabela 4 se dau

Tabela 4

Parametrii procesului tehnologic	Temperatura apei întrebuințate la hidratare			
	88°C		36°C	
Temperatura apei la ieșirea din cristalizator	91°C		95°C	
Rest pe sita cu ochiuri de :				
10 mm	8,14	fracție	9,75	fracție
2 mm	14,04	nedorită	5,86	nedorită
1 mm	20,16	42,34%	3,53	19,12%
0,45 mm	25,24	fracție	43,35	fracție
0,25 mm	22,53	dorită	16,98	dorită
0,15 mm	6,72	56,58%	13,82	78,38%
0,10 mm	2,09		4,33	
praf	1,08		2,30	
Temperatura sodei grele la ieșirea din uscător-deshidrator	167°C		174°C	
Rest pe sita cu ochiuri de :				
10 mm	11,96	nedorit	3,69	nedorit
2 mm	8,50	27,61%	6,02	12,29%
1 mm	7,15		2,58	
0,50 mm	17,41	dorit	13,26	dorit
0,25 mm	29,39	66,27%	51,97	85.33%
0,15 mm	13,64		13,79	
0,10 mm	5,83		6,31	
praf	6,12		2,38	

rezultatele unei analize granulometrice a două probe de sodă grea, obținute cu temperaturi diferite pentru apa de hidratare. Din această analiză se pot trage concluziile cele mai juste pentru o fabricație curentă.

Din tabela 4 se observă că soda grea cu compoziția granulometrică cea mai potrivită utilizării este cea obținută atunci cînd temperatura apei cu care se face stropirea este în jur de 40°C, deoarece numai în felul acesta se obține o fracțiune cu o granulație dorită de 85%.

Deshidratarea cristalelor de monohidrat se realizează în calcinatoare rotative. Pentru ca să se obțină un produs cît mai omogen, trebuie să se respecte în mod riguros regimul termic.

La intrarea în calcinator, materialul trebuie să aibă o temperatură de circa 90°C, iar la ieșirea din calcinator soda grea trebuie să nu depășească 200°C, dar nici să fie mai rece ca 180°C. Menținerea acestor limite are o mare influență asupra compoziției granulometrice a produsului finit și a capacității calcinatorului.

Depășirea temperaturii de 200°C duce la un produs cu prea mult praf, iar scăderea sub 180°C, la un produs insuficient calcinat. La un regim termic normal, temperatura gazelor arse la baza coșului ajunge la 400°C. Soda obținută din calcinatorul rotativ este supusă unei operații de sortare, în scopul de a se separa particulele cu un diametru peste 2 mm, care se trimit la sfărîmare. Se obține un produs ce conține 2 pînă la maximum 6% praf, adică o fracțiune cu granulație mai mică decît 0,1 mm. Acest praf diminuează calitatea sodei grele. Produsul este supus unei ventilări în scopul de a se elimina praful. Operația se realizează lăsînd produsul să cadă cu o frecvență de 100 kg/h pe m² într-un tub în care circulă un curent de aer în sens contrar, cu o viteză de 0,9 m/s.

Procesul tehnologic

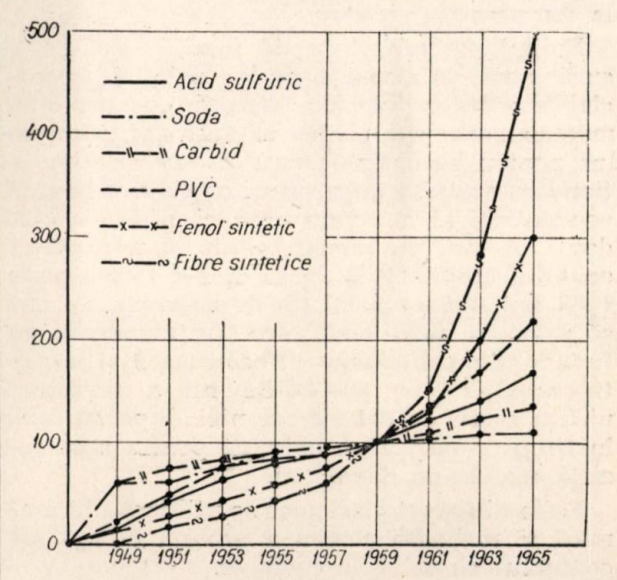
Soda calcinată ordinară, cu o temperatură de 170—180°C, este preluată de un transportor și dusă la depozit. Din acest transportor, printr-un pantalon și un alt transportor cu șnec, soda se duce în aparatul de cristalizare. Aici se dozează cantitatea de apă necesară formării monohidratului. Dozarea apei se face prin intermediul unor regulatoare cu nivel constant. Practic, temperatura apei variază între 35 și 50°C, cînd soda are o temperatură de circa 170—180°C. Pentru cazurile cînd soda are o temperatură mai scăzută de 140—150°C este necesar ca apa de stropire să aibă o temperatură mai ridicată, și anume 80—90°C, pentru ca masa de sodă monohidrat, la părăsirea cristalizatorului, să aibă o temperatură de circa 95—100°C. Materialul să rămînă în cristalizator circa 25—30 min. La ieșirea din cristalizator, monohidratul este condus printr-un transportor cu șnec în uscătorul rotativ. Aici are loc eliminarea apei de hidratare și obținerea granulelor de sodă grea la o temperatură de 180—200°C. Soda grea este dirijată la instalația de sortare. Sortarea se face cu ajutorul unei site vibratoare cu ochiuri de 2 mm. Ceea ce trece prin sită este supus desprăfuirii, iar apoi este condus la silcz.

În caz de accident, cînd soda obținută conține prea mult praf sau cînd apa de deshidratare nu a fost complet eliminată, instalația dispune de un sistem de transport care permite reintroducerea șarjei în cristalizator. Din calcinator, pe la partea de alimentare, apa de cristalizare este captată sub formă de vapori și este dirijată la un condensator. Condensatul, cu o temperatură de 35—50°C sau 80—90°C este trimis prin intermediul unui regulator cu nivel constant la cristalizare. Apa de cristalizare se completează cu apa din instalația de spălare a gazelor de la calcinatoare sau din instalația de captare a prafului din instalația de sortare. Se mai poate folosi condensatul de la distilația lichidelor amoniacale libere de clor.

Avantajele pe care le asigură utilizarea sodei calcinate cu densitate mare și simplitatea procesului tehnologic de fabricație impun realizarea instalației la una din uzinele de sodă, cu atît mai mult cu cît investiția pe care o cere această realizare este destul de redusă.

BIBLIOGRAFIE

1. Pischinger E., Tehnologia sodei, Varșovia, 1955.
2. Cernov N., Tehnologia sodei, Moscova, 1957.
3. Ten Pen Go, Fabricarea sodei, Moscova, 1952.



Dinamica producției pentru principalele produse chimice în R. D. Germană, în perioada 1949-1965 (1959=100).

553 Re 1/61
LEFORDITVA

POLIETILENA SULFOCLORURATĂ

Ing. Maria Sorin

Polietilena sulfoclorurată este un nou tip de cauciuc sintetic şi, deşi are o scurtă existenţă industrială, se impune totuşi, datorită proprietăţilor sale deosebite, şi anume :

— rezistenţă la ozon practic infinită ;

— rezistenţă bună la agenţi chimici şi chiar la cei oxidanţi, ca : acid sulfuric, acid cromic, acid azotic, apă oxigenată şi hipoclorit sau bioxid de clor ;

— rezistenţa deosebită la oxidare se demonstrează şi prin stabilitatea la temperaturi ridicate (pînă la 120°C în regim continuu şi 150°C în mers discontinuu) ;

— rezistenţă bună la flexionări repetate, la abraziune şi rezistenţă excepţională la acţiunea agenţilor atmosferici ;

— rezistenţă destul de bună la uleiuri, grăsimi şi solvenţi ;

— produsele vulcanizate au culori deschise şi rezistenţă bună la lumină.

Polietilena sulfoclorurată, datorită caracteristicilor deosebite, enumerate anterior, are utilizări multiple şi interesante. Din acest material se fabrică articole tehnice care necesită rezistenţă la temperaturi ridicate şi ozon, de exemplu : acoperitoarele bujiilor şi învelişurile de protecţie pentru piese auto mult solicitate. Combinînd lipsa de inflamabilitate cu rezistenţa la temperaturi ridicate, polietilena sulfoclorurată este indicată la protejarea benzilor de transport pentru materiale fierbinţi, precum şi pentru alte benzi şi curele care funcţionează la temperaturi ridicate.

Polietilena sulfoclorurată fiind în mare măsură inertă la atacul agenţilor chimici, în special al acizilor puternic oxidanţi, constituie un material excelent pentru căptuşirea furtunurilor pentru acizi, a recipienţilor şi pentru confecţionarea valvelor şi garniturilor expuse la acizi concentraţi şi la agenţi chimici puternic oxidanţi. Astfel, un furtun folosit la transportul acidului cromic 40%, la 40°C, s-a folosit peste 2 ½ ani, într-o instalaţie de galvanizare, fără să prezinte nicio modificare. De asemenea, un furtun din polietilenă sulfoclorurată prin care trecea H_2SO_4 de 60—66°Bé nu a prezentat niciun semn de deteriorare nici după 10 luni, în timp ce un furtun obişnuit pentru acizi rezistă maximum două luni.

Foile din acest elastomer se utilizează în cromări şi nichelări pentru a proteja utilajul de contactul cu soluţiile corosive.

Cea mai recentă utilizare este la acoperirea valţurilor industriale, cărora li se cere rezistenţă la căldură şi chimicale. Se foloseşte în special la valţurile pentru prelucrarea maselor plastice, a hîrtiei şi la prelucrarea metalelor.

Pentru protejarea împotriva acţiunii ozonului a articolelor de cauciuc se acoperă furtunurile, ghetele, jucăriile, bureţii etc. cu un strat de elastomer.

Tot datorită rezistenţei la ozon se utilizează drept garnituri pentru generatoare de ozon.

Stabilitatea la lumină solară fiind excepţională, polietilena sulfoclorurată se foloseşte pentru articole rezistente la agenţi atmosferici, ca : plăci de pardoseală pentru verande deschise, acoperişuri pliante pentru automobile etc.

Dar cea mai interesantă utilizare o constituie prepararea lacurilor transparente şi colorate, destinate pentru decorări sau protejarea altor articole.

Lacurile au multiple întrebuinţări : baloane, profilate de cauciuc pentru parbrize şi portiere de automobil, ţesături de bumbac şi fibre artificiale, care se folosesc ca prelate, haine de protecţie, perne de automobil, saltele, mobile de grădină, scaune pentru tractoare şi vapoare.

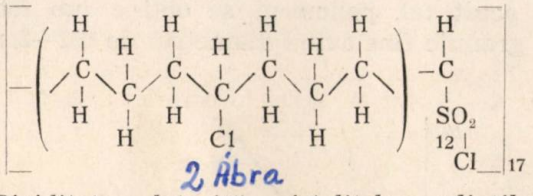
Lacul acoperă, de asemenea, saboţii de cabluri, rezistenţi la temperaturi ridicate, cablurile bobinelor de aprindere ale motoarelor şi cabluri colorate pentru telefon.

Deşi polietilena sulfoclorurată este ea însăşi un elastomer excelent — care poate fi utilizat în multiple domenii — aceste domenii de aplicare pot fi lărgite prin amestecarea polietilenei sulfoclorurate cu alţi elastomeri, pentru a realiza produse noi, care să combine în mod avantajos proprietăţile diferiţilor constituenţi. Aceste amestecuri se fac cu cauciuc natural, GR-S, cauciuc butil, nitril şi neopren. Proporţia de polietilenă sulfoclorurată variază între 20 şi 50%.

Sulfoclorurarea polietilenei se face cu un amestec de clor şi bioxid de sulf, în prezenţa unei substanţe care generează radicali liberi. Avînd în vedere varietatea mare a polietilenelor care există actualmente şi care se deosebesc prin structura lor moleculară şi faptul că în acest produs se pot introduce proporţii diferite de Cl_2 şi SO_2, se înţelege că este posibil să se prepare o întreagă gamă de polietilene sulfoclorurate avînd caracteristici foarte variate.

Un ansamblu optim de calităţi se obţin atunci cînd se foloseşte polietilenă cu greutate moleculară aproximativ 20 000 şi cînd sulfocluru-rarea se conduce astfel încît produsul final să conţină 26—29% Cl şi 1,3—1,7% S. Această compoziţie corespunde unui produs care are un atom de clor la şapte atomi de carbon şi o

grupă de clorură de sulfonil la circa 90 de atomi de carbon, ceea ce se poate reprezenta astfel :



2 Ábra

Rigiditatea datorită cristalitelor polietilenei este micşorată prin introducerea clorului şi atinge o valoare minimă la un conţinut în clor de 35—38%. Totuşi, un procent atît de mare de clor influenţează negativ celelalte proprietăţi ale elastomerului şi de aceea se clorurează pînă la un conţinut în clor de 27—29%.

Vulcanizarea se face prin grupele — SO_2Cl şi pentru o prelucrare normală este suficient un conţinut în sulf de 1,25—1,7%. Agenţii de vulcanizare folosiţi curent sînt litarga şi oxidul de magneziu, împreună cu un accelerator organic de categoria tiazolilor sau tiuramilor. Polietilena sulfoclorurată prezintă un excelent palier de vulcanizare şi, din acest motiv, riscurile supravulcanizării sînt excluse. Pentru vulcanizare este necesară prezenţa apei, în scopul hidrolizării grupelor — SO_2Cl ; mecanismul pare a fi următorul :

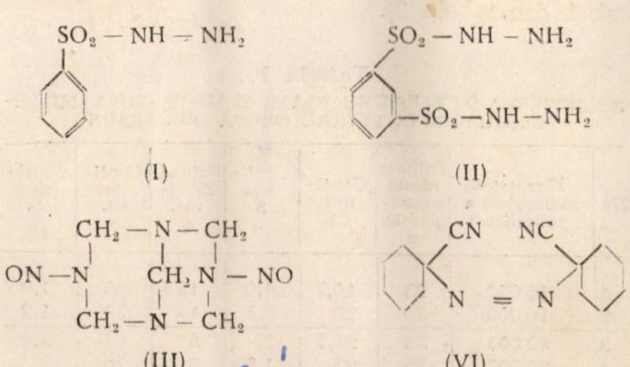
$$2\ RSO_2Cl + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ RSO_2OH + 2\ HCl$$

$$MeO + 2HCl \longrightarrow MeCl_2 + H_2O$$

$$MeO + 2\ RSO_2OH \longrightarrow (RSO_2O)_2Me + H_2O.$$

Prelucrarea polietilenei sulfoclorurate se face ca la celelalte tipuri de cauciuc, folosind aparatura obişnuită.

Iniţiatorii folosiţi pînă în prezent la sulfoclorurarea polietilenei sînt următorii : 1) α, α' -azo-di-izobutironitril ; 2) α, α' -azo-bis (α' γ-dimetil-valeronitril) ; 3) dimetil -α, α' - azo-di-izobutirat. Cel mai des utilizat este însă primul din cei menţionaţi, care a fost încercat şi de noi cu foarte bune rezultate. Am lucrat, de asemenea şi cu alte produse care sînt utilizate de obicei în alte scopuri : benzensulfonhidrazidă (I) ; benzon -1,3- disulfonhidrazidă (II) ; dinitrozopentametilentetramina (III) ; azo-di-ciclohexilnitril (IV) ;



(I) (II)

(III) (VI)

3 Ábra

Şi cu aceşti iniţiatori sulfoclorurarea decurge normal şi reacţia se opreşte cînd conţinutul în clor ajunge la 27—29%, iar cel în sulf la 1,3—1,7%.

Sulfoclorurarea se face în prezenţa tetraclorurii de carbon ca solvent.

Conform indicaţiilor din literatură, solventul se îndepărtează la sfîrşitul reacţiei, prin distilare sau prin precipitare cu alcooli inferiori. După îndepărtarea solventului însă, se obţine o masă compactă, care se scoate greu din vasul de reacţie şi din care se îndepărtează greu urmele de solvent.

Într-un brevet se menţionează izolarea polietilenei sulfoclorurate sub formă de granule, prin pomparea soluţiei în tetraclorură de carbon printr-o duză într-un curent de abur.

S-a realizat în laboratoarele noastre obţinerea polietilenei sulfoclorurate sub formă de granule fine, prin antrenarea cu vapori de apă a tetraclorurii de carbon, sub agitare şi cu adăugarea unor polimeri utilizaţi în mod curent ca stabilizatori de suspensii : alcool polivinilic, copolimeri acetat de vinil-anhidridă maleică, poliacrilat de sodiu etc.

În mod curent se foloseşte pentru sulfoclorurare polietilena de presiune înaltă. Încercările noastre au fost axate şi pe polietilenă de presiune medie sau joasă ; am obţinut produse sulfoclorurate cu rezistenţă mai bună la agenţi chimici decît prin utilizarea polietilenei de presiune înaltă.

Partea experimentală

Materiile prime folosite la sulfoclorurare au fost :

— Polietilenă de presiune înaltă, din import.

— Polietilenă de la Uzina ICECHIM, de presiune joasă, cu diferite greutăţi moleculare : 16 000, 65 000, 80 000 şi 105 000 ; polietilenă de presiune medie 16 000.

— Tetraclorură de carbon şi tetracloretan ca solvenţi, în prealabil purificaţi prin distilare.

— Azo-di-izobutironitril, benzen sulfonhidrazidă, benzen 1,3-disulfonhidrazidă, dinitrozopentametilentetramină, azo-di-ciclohexilnitril, purificaţi prin recristalizare.

Sulfoclorurarea s-a făcut într-o coloană de sticlă prevăzută cu termometru, refrigerent şi conductă pentru introducerea clorului şi bioxidului de sulf. Pentru încălzire s-a folosit o baie de apă sau de glicerină.

Sulfoclorurarea polietilenei de presiune înaltă :

60	g polietilenă
1 200	g tetraclorură de carbon
0,05	g iniţiator.

Polietilena s-a dizolvat într-un vas separat şi cu agitare mecanică. Soluţia s-a introdus în coloană încălzită la 60°C şi s-a introdus clor cu un debit de 5,8 l/h şi bioxid de sulf cu debit de 1,9 l/h în prealabil amestecate. În timpul

sulfoclorurării, temperatura s-a menţinut la 65—69°C. În aproximativ patru ore, polietilena absoarbe procentele indicate mai sus: 26—29% clor şi 1,3—1,7% sulf, indiferent de iniţiatorul folosit. În prima jumătate de oră, clorul şi bioxidul de sulf erau absorbite fără să înceapă vizibil reacţia de sulfoclorurare (nu se degajă HCl); după acest timp începe o degajare bruscă de SO_2, Cl_2 şi HCl, care durează 1—3 min.

Mersul reacţiei a fost urmărit prin dozarea Cl_2, SO_2 şi HCl în gazele ce ies din reacţie. S-a determinat SO_2, S_4^{2-} şi Cl total şi din rezultatele obţinute s-a calculat: bioxidul de sulf total; clorul liber (prin diferenţa de la determinarea bioxidului de sulf total şi liber); acidul clorhidric se calculează din Cl_2 total şi Cl_2 liber.

Gazele rezultate din reacţie se prind în mai multe vase cu apă distilată şi se dozează la anumite intervale de timp: *a)* SO_2 liber se dozează prin titrare cu soluţie de iod 0,1 *n* în prezenţa amidonului; *b)* SO_4^{2-} complexometric cu etilendiamintetraacetat (EDTA) în prezenţa negrului eriocrom *T* ca indicator; *c)* clorul total s-a dozat prin metoda Volhard.

Din analizele efectuate la mai multe experienţe de sulfoclorurare s-a constatat că gazele de ieşire diferă cantitativ de la şarjă la şarjă, deşi reacţia a fost condusă în aceleaşi condiţii.

Ca orientare se dau în tabela 1 rezultatele cîtorva experienţe.

Tabela 1

ANALIZA GAZELOR IEŞITE DIN REACŢIA DE SULFOCLORURARE

1 Gazele ieşite din reacţie	2 Pînă la 30 min l/ha	3 80 — 150 min l/h	4 150 — 225 min l/h
SO_2	0	0,4 — 1,26	1,03 — 1,2
Cl	0	0,1 — 0,9	0,1 — 0,7
HCl	0	1,6 — 4,5	1,6 — 2,7

În fig. 1 se dă o medie a analizelor gazelor de ieşire de la mai multe experienţe efectuate în aceleaşi condiţii de lucru, cu aceleaşi cantităţi de reactanţi, cu azoizobutironitril ca iniţiator şi CCl_4 ca solvent.

Izolarea polietilenei sulfoclorurate. Polimerul s-a izolat din soluţia răcită prin:

1. Distilarea CCl_4, cînd rămîne polietilena sulfoclorurată sub forma unei mase compacte cauciucoase, care se scoate greu din balonul de distilare, din cauza lipirii de vas. Din această masă, urmele de solvent se îndepărtează greu şi spălarea este dificilă chiar dacă polimerul se rupe în bucăţele mici.

2. Precipitarea cu alcooli (metilic, etilic) sub agitare, filtrare, spălare cu apă şi uscare. Polietilena sulfoclorurată se prezintă sub formă de masă compactă cauciucoasă. Procedeul este neeconomic din cauza pierderilor de solvenţi la recuperarea lor.

3. Antrenarea cu vapori de apă, sub agitare, a tetraclorurii de carbon, în prezenţa stabilizatorilor de suspensie indicaţi mai sus. În acest fel, polimerul se obţine sub formă de granule fine avînd diametrul de 0,2—2 mm

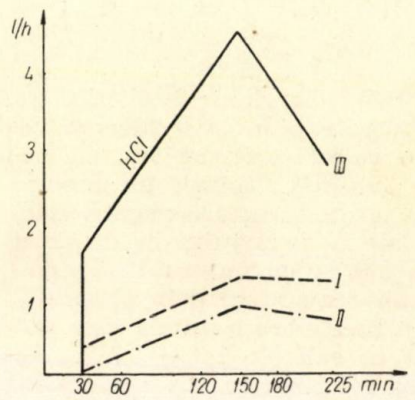


Fig. 1:
P: *I* — SO_2; *II* — Cl; *III* — HCl.

în funcţie de cantitatea de stabilizator introdusă. Tetraclorura se recuperează aproape cantitativ şi se reintroduce în reacţie.

Analiza polietilenei sulfoclorurate. Se dozează clorul şi sulful cantitativ prin arderea polimerului într-un tub încălzit în curent de aer sau oxigen. Gazele de ardere se prind în soluţii de hidroxid de potasiu şi sulfit de sodiu; în soluţia acidulată cu acid azotic se dozează clorul prin metoda Volhard iar sulful se determină complexometric.

Sulfoclorurarea polietilenei de presiune joasă şi medie. Sulfoclorurarea acestor tipuri de polietilenă se face mai greu deoarece sînt numai parţial solubile în solvenţii arătaţi mai sus, la temperaturi pînă la 120°C. După terminarea sulfoclorurării, o parte din polimer rămîne în suspensie, iar o parte rămîne dizolvată în solvent; compoziţia celor două sorturi de polietilenă sulfoclorurată este diferită, după cum se arată în tabela 2. Prin prelungirea timpului de sulfoclorurare, procentul de clor creşte foarte mult (v. experienţele 2 şi 4 din tabela 2).

Tabela 2

POLIETILENA DE PRESIUNE JOASĂ ŞI MEDIE DUPĂ SULFOCLORURARE ÎN TETRACLORURĂ DE CARBON

Nr.	1 Greutatea moleculară a polietilenei	2 Polimer rămas ca suspensie g	3 Conţinut Cl.	4 Conţinut S. %	5 Polimer dizolvat. g	6 Conţinut Cl. %	7 Conţinut S. %
1	16 000	23	10,7	1,2	13	58	1,9
2	16 000	30	20	2,3	14	70	1,9
3	80 000	38	26,7	3	5	64	2,2
4	80 000	36	23	1,8	8	76	2

Vulcanizarea polietilenei sulfoclorurate. În afară de rețetele indicate în literatură, s-a făcut vulcanizarea și cu următoarea rețetă, la 155°C, timp de 30 min :

Polietilenă sulfoclorurată	100 părți (în greutate)
Litargă	40 p
Disulfură de benzotiazol .	2 p
Colofoniu	2,5 p
Stearat de cadmiu . . .	2 p
Negru de fum	1 p
Antioxidant	1 p
Stearină	2 p

Probele de polietilenă (presiune înaltă) sulfoclorurată au fost supuse la acțiunea unor substanțe chimice, timp de 60 zile la temperatura camerei ; rezultatele sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

COMPORTAREA POLIETILENEI SULFOCLORURATE LA DIFERITE SUBSTANȚE CHIMICE

a. Nu suferă nici o modificare la acțiunea :

Substanțe anorganice	*Substanțe organice*
1. Apă	1. Metanol
2. Acid clorhidric concentrat	2. Etanol
3. Perhidrol	3. Formaldehidă de 35%
4. Apă oxigenată 50%	4. Fenol
5. Hidroxid de potasiu 50 %	5. Eter etilic
6. Acid cromic 25 % 50 %	6. Acid acetic glacial
7. Amoniac 25 %	7. Acetonă
8. Amestec oxidant ($H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$)	8. Lampant
	9. Valvolină

b. Îmbibare puternică

1. Xilen
2. Clorbenzen

Polietilena de presiune joasă și medie dă prin sulfoclorurare produse mult mai stabile la agenți chimici decît polietilena de presiune înaltă.

STUDIUL CATALIZATORILOR PRIN CROMATOGRAFIA DE GAZE

NOTA I.

CARACTERISTICILE CROMATOGRAFICE ALE CATALIZATORILOR DE OXIZI PENTRU POLIMERIZAREA OLEFINELOR

D. Săndulescu, L. Stănescu și Al. Gh. Ionescu
Institutul de Cercetări Chimice București

Procesul de cataliză eterogenă este constituit dintr-o serie de fenomene de difuziune, de adsorbție sau de natură chimică (la rîndul lor mai mult sau mai puțin complicate) succesive sau practic simultane. Structura reală complicată, în volum și la suprafață, a catalizatorului, nu corespunde — în general — unui model ideal și astfel, în etapa actuală a cunoștințelor noastre, activitatea catalitică trebuie să fie studiată sub diferitele ei aspecte, care vor permite stabilirea unei teorii unitare. În special problema caracterizării catalizatorilor este deosebit de importantă, atît din punct de vedere industrial, cît și sub aspectul teoretic; stabilirea unui criteriu de evaluare a activității catalitice, precum și a unor relații între diferitele lor proprietăți, constituie scopul a numeroase cercetări în domeniul catalizei. Succesul acestor cercetări ar asigura nu numai sistematizarea numeroaselor date experimentale cunoscute și deci clarificarea acțiunii catalitice, dar și sistematizarea și raționalizarea cercetărilor de laborator și deci economia procedeelor industriale.

Aplicațiile analitice ale cromatografiei de gaze sînt bine cunoscute prin caracteristicile deosebit de avantajoase, ca : rapiditate și selectivitate, dar metoda cromatografică de gaze permite și alte determinări deosebit de interesante, ca : entalpii de exces, coeficienți de repartiție, adsorbție [1, 11].

În lucrarea de față prezentăm cîteva date preliminare obținute în studiul catalizatorilor de silice-alumină cu oxid de crom, prin aplicarea metodei cromatografiei de gaze. Lucrarea reprezintă o încercare de stabilire a unei noi metode de evaluare și în același timp de clarificare a acțiunii catalitice a sistemului oxid de aluminiu-silice-oxid de crom.

Catalizatorii de silice-alumină, cu sau fără oxid de crom, sînt răspîndiți în tehnică atît pentru reacțiile de cracare, cît și pentru reacțiile de polimerizare ale olefinelor. În numeroase lucrări se examinează activitatea catalitică, în special prin proprietățile lor de acizi, Lewis sau Brönsted. O prezentare completă a acestei probleme a fost făcută de Miesserov [2, 3], iar o discuție asupra comparației obișnuite între acțiunea catalizatorilor de silice-alumină și a catalizatorilor acizi, ca $AlCl_3$, H_2SO_4, H_3PO_4 etc. se poate găsi în lucrările lui Frost [4] și Handford [5].

În urma unor lucrări recente [6], ne apare clar că și cele mai active regiuni ale catalizatorului silice-alumină corespund în cea mai mare măsură acizilor Lewis.

Cinetica reacţiilor de polimerizare catalizate de silice-alumină sau silice-alumină-oxid de crom au fost studiate numai într-o măsură foarte redusă şi datele existente sînt cu totul insuficiente pentru interpretarea mecanismului de reacţie [7].

Este evident că în aceste reacţii, suportul intervine direct prin funcţia lui potenţială de acid Lewis, pentru a forma ionii de carboniu necesari reacţiei de polimerizare (conform teoriei lui Whitmore), dar influenţa compoziţiei chimice, a modului de preparare şi activare nu sînt suficient cunoscute.

Caracterizarea catalizatorilor de acest tip se poate face direct prin reacţia de polimerizare în reactor continuu sau discontinuu, la scară mică, prin metode fizice de evaluare a suprafeţei sau a adsorbţiei, prin dimensiunile şi distribuţia porilor şi prin metode chimice de titrare a aciditătii în mediu apos sau neapos [5].

Într-o lucrare recentă [8] se arată paralelismul între aciditatea de suprafaţă a catalizatorului de silice-alumină şi conversia propilenei în reacţia de polimerizare.

Într-o altă lucrare recentă [9] se studiază proprietăţile magnetice ale sistemului oxid de crom-silice-alumină în scopul definirii acţiunii catalitice prin cifra de oxidare şi repartiţie a cromului pe suport; se arată că suportul exercită o influenţă intensă asupra stării de oxidare a cromului în timpul activării.

Datele obţinute de noi dau indicaţii referitoare la efectul oxidului de crom şi al temperaturii de activare asupra caracteristicilor catalizatorului. Aceste mărimi caracteristice ale probelor examinate sînt stabilite prin tehnica obişnuită a metodei cromatografiei de gaze din valorile volumelor de reţinere, a bazei vîrfului cromatografic şi din variaţia acestor valori cu temperatura.

Partea experimentală

1. Prepararea probelor. Probele studiate pentru comportarea lor în cromatografia etilenei sau propilenei au fost preparate prin metoda indicată pentru polimerizarea etilenei la presiune medie [9, 10].

S-au studiat probe de suport silice-alumină şi catalizatori cu oxid de crom activat la 500 şi 600°C. Granulaţie: 0,15—0,4 mm.

2. Etilena şi propilena fabricate în ICECHIM, cu impurităţi sub 0,5%.

3. Confecţionarea coloanelor cromatografice. Coloanele au fost confecţionate din tuburi de aluminiu cu diametrul interior de 0,7 cm şi o lungime de 200 cm; au fost umplute cu 26—30 g catalizator sau suport bine tasat.

Rezultatele au fost verificate prin golirea şi reumplerea cu proba de studiat a unei coloane asemănătoare şi fiecare dată obţinută reprezintă media a 3—4 determinări.

Înainte de începerea determinărilor, proba a fost uscată prin trecerea unui curent de hidrogen la 120—150°C, timp de o oră.

4. Gazul purtător. S-a folosit ca gaz purtător hidrogenul industrial din tuburi de presiune.

5. Instalaţia de cromatografie [11] (fig. 1).

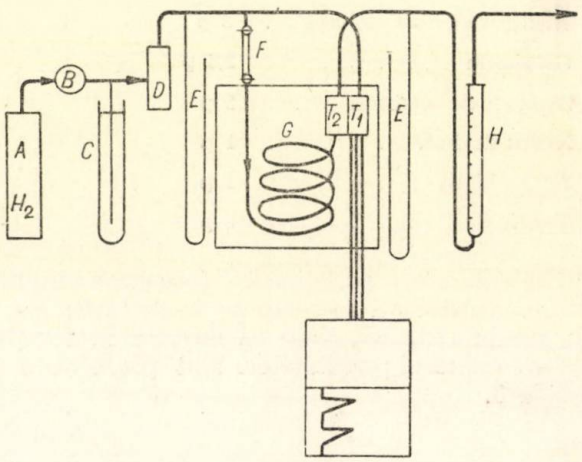


Fig. 1. Schema instalaţiei de cromatografie în fază gazoasă.

Gazul purtător depozitat în recipientul de presiune *A* trece prin regulatorul de presiune *B*, manostatul *C*, turnul de uscare cu silicagel *D*, manometrul de intrare *E*; o parte intră în detectorul de comparaţie T_1 şi altă parte a curentului de gaz intră prin pipeta de introducere a probei de gaz *F* în coloana cromatografică *G*. Spaţiul mort între locul de introducere a probei şi coloană, precum şi între coloană şi celula indicatoare T_2, este redus la 2—3 cm^3.

După trecerea prin celula indicatoare T_2, debitul de gaz este măsurat la presiunea indicată de manometrul de ieşire, de un flowmetru cu bulă de săpun.

Coloana şi celulele traductoare au fost fixate într-un termostat cu o reglare a temperaturii pînă la $\pm$ 0,5°C.

Detectorul este constituit din două celule de conductibilitate termică, metalice, cu filament de wolfram T_1 şi T_2. Construcţia de detaliu a acestor traductoare va fi descrisă într-un studiu special comparativ între sensibilitatea, reproductibilitatea, geometria celulei şi caracteristicile electrice [12].

Traductorii T_1 şi T_2 formează o derivaţie a unei punţi Wheatstone; a doua derivaţie este constituită din firul potenţiometric al unui micropolarograf Heyrovschy. Alimentarea punţii se face cu un curent de 200—250 mA, de la un acumulator care funcţionează în tampon. Dezechilibrarea punţii este indicată de galvanometrul micropolarografului, iar înregistrarea se face fotografic sau prin citirea directă a derivaţiei (5—10 mV).

Volumul pipetei de gaz a fost de 10 ml.

6. Determinarea volumelor specifice de reţinere (V_R^0). Volumul de gaz purtător, V_V este calculat în mod obişnuit din debitul indicat de flowmetrul cu o precizie de $\pm$ 1% şi timpul de apariţie a maximului vîrfului (măsurat pe axa timpului în cromatogramă) din care se scade timpul necesar trecerii unui gaz neadsorbit prin coloană (aer).

Prin ecuaţia cunoscută [13] pentru corecţia corespunzătoare variaţiei de presiune în coloană, din valorile presiunii la intrare (p_i) şi ieşire (p_e) din coloană şi temperatura de etalonare a flowmetrului ($T' = 293°K$) se calculează volumul de reţinere ($V°$) la temperatura coloanei, T :

$$V^\circ = V_V \frac{3}{2} \frac{(p_i/p_e)^2 - 1}{(p_i/p_e)^3 - 1} \frac{T}{T'} \qquad (1)$$

Volumele de reţinere specifice referite la 1 g suport de adsorbţie (V_R^0) au fost determinate prin împărţirea valorilor $V°$ la masa de suport din coloană.

Datele obţinute de noi, volumele specifice de reţinere pentru etilenă şi propilenă corespunzătoare celor trei probe (suport şi catalizator) sînt prezentate în fig. 2, prin intermediul diagramei $\log V_R^0 \div 1/T$.

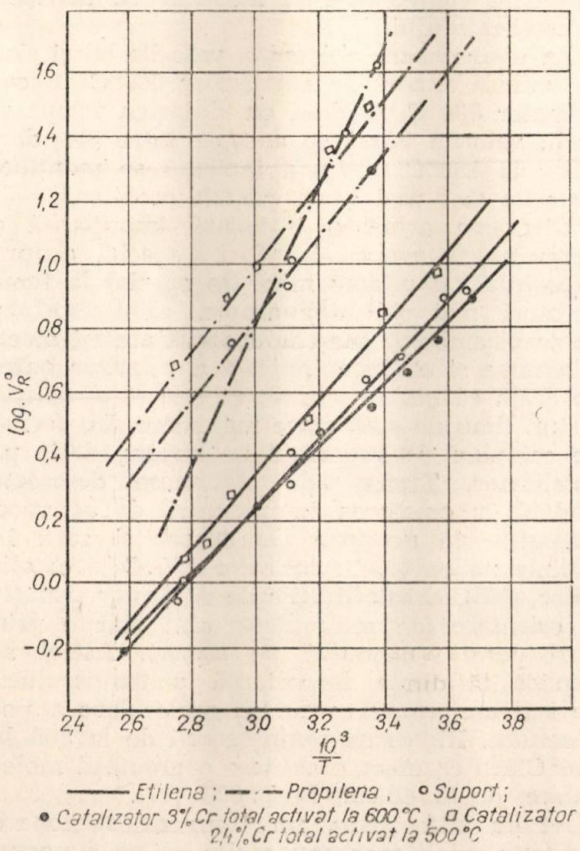


Fig. 2. Diagrama $\log V_R^0 \frac{1}{T}$.

7. Determinarea bazei vîrfului cromatografic. Baza vîrfului cromatografic (asimetric în cazul determinărilor noastre) a fost determinată de intersecţia tangentelor cu axa timpului (respectiv a volumelor) pentru cele două substanţe, etilenă şi propilenă, pentru cele trei probe studiate la un debit constant (50 ml/min) şi la diferite temperaturi.

Fig. 3 reprezintă variaţia acestei mărimi cu temperatura ; pentru o reprezentare mai comodă s-a folosit baza relativă (b_r) (s-au referit valorile obţinute la baza corespunzătoare temperaturii de 300°K, luată ca unitate).

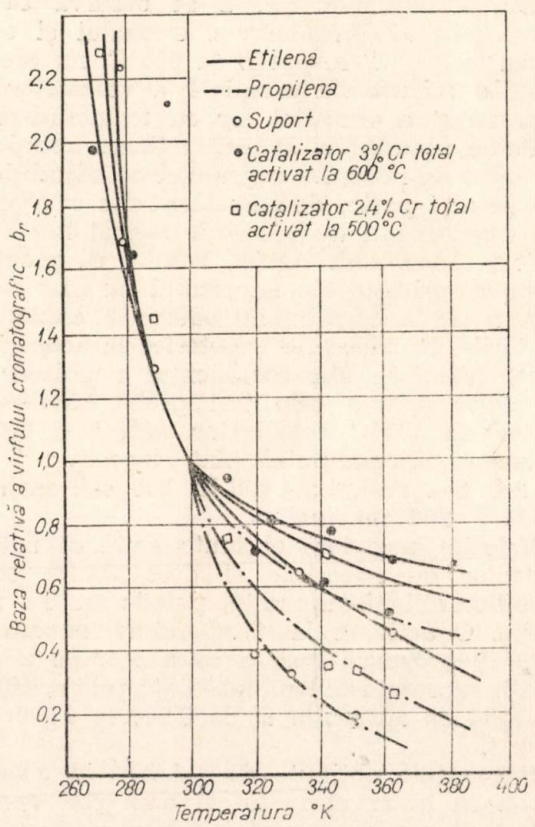


Fig. 3. Variaţia bazei vîrfului cromatografic cu temperatura (la debit constant).

Discuţia rezultatelor

Vîrfurile de eluţie cromatografică sînt asimetrice şi indică forma izotermelor de adsorbţie corespunzătcare : izoterme cu concavitatea către axa absciselor (axa presiunilor, respectiv concentraţiilor), deci izoterme de adsorbţie de tipul I (BET).

Valorile volumelor specifice de reţinere corectăte V_R^0 calculate prin ecuaţia (1) sînt reprezentate în funcţie de temperatură în diagrama $\log V_R^0 \div 1/T$. Se observă că $\log V_R^0$ este o funcţie liniară de inversul temperaturii

absolute, ceea ce indică valabilitatea unei ecuații diferențiale de forma :

$$\left(\frac{d \ln V_R^0}{dT}\right)_{a=0} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

cu ΔH constant, pentru curba $V_R^0 = f(T)$.

Se remarcă astfel că interacțiunea gaz în faza mobilă — gaz adsorbit se poate considera ca o transformare de faze : gaz — fază imaginară bidimensională.

ΔH, considerat practic constant în intervalul de temperatură studiat, corespunde căldurii izosterice de adsorbție, la o acoperire zero ($a = 0$) a suportului (entalpia parțial molară la o acoperire zero).

Din examinarea fig. 2 se observă că în cazul etilenei introducerea cromului și activarea la 500°C, respectiv la 600°C, nu are ca efect o modificare esențială a volumelor de reținere și a variației lor cu temperatura.

Pe de o parte, volumul de reținere trebuie să fie legat de mărimea suprafeței de adsorbție și pe de altă parte, de caracteristicile energetice ale complexului de adsorbție format între suport și adsorbant. Astfel, rezultă că proprietățile adsorbante ale suportului nu sînt esențial modificate prin introducerea cromului : căldurile de adsorbție (izosterice la acoperirea zero) calculate din coeficientul unghiular al dreptelor pentru cele trei probe, catalizator activat la 500°C, catalizator activat la 600°C și suport silice-alumină, sînt respectiv : 5 500 ± 200 cal. mol.$^{-1}$; 4 600 ± 200 cal. mol.$^{-1}$; 5 300 ± 200 cal. mol.$^{-1}$.

Valorile apropiate obținute arată că natura centrilor de adsorbție și deci natura complecșilor etilenă-suprafață, practic nu se modifică. O activare la temperatură superioară (600°C) provoacă însă o mică scădere a afinității suprafață-etilenă măsurată prin scăderea energiei de adsorbție de la 5 500 la 4 600 cal. mol.$^{-1}$.

Rezultatele obținute de noi sînt în concordanță cu observațiile lui Clark [14] care a arătat că mărirea activității catalizatorului în reacțiile de polimerizare prin introducerea oxidului de crom nu corespunde la o mărire a suprafeței de adsorbție. Diferența între căldurile de adsorbție se datorește conținutului variat de oxizi Cr (VI) și Cr (III) [13] deoarece catalizatorii cu oxid de Cr (VI) au proprietăți acide mai puternice. Se explică astfel legătura mai puternică, măsurată prin valori mai ridicate, a căldurii de adsorbție.

În cazul propilenei, introducerea oxidului de crom are un efect important atît asupra suprafeței, cît și a naturii complexului de adsorbție.

În timp ce pe suport propilena are o căldură de adsorbție (izosterică la o acoperire zero) de 10 700 ± 300 cal. mol.$^{-1}$, pe catalizatorul activat la 500°C, respectiv 600°C, căldura scade la 6 300 ± 200, respectiv 6 000 ± 200 cal. mol.$^{-1}$.

Adsorbția puternică a propilenei la temperatura ordinară este datorită formării ionului de carboniu (1) sau (2)

$$^{(+)}CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad (1) \qquad CH_3 - {}^{(+)}CH - CH_3 \quad (2$$

cu o stabilitate mai mare decît $^{(+)}CH_2 - CH_3$, deoarece propilena față de etilenă are o afinitate protonică mai mare cu 20 kcal. mol^{-1} [15]. Această creștere a stabilității ionilor de carboniu se poate interpreta probabil prin posibilitățile mai numeroase de hiperconjugare.

Modificarea aproape nedecelabilă, în cazul etilenei, devine evidentă în cazul propilenei, din cauza afinității protonice mai ridicate. Observația noastră este în concordanță cu cele arătate de Milliken [16], în critica metodei de evaluare a activității catalitice prin titrarea acidității.

S-a arătat că aciditatea catalizatorului, de fapt o aciditate potențială Lewis sau Bronsted, este funcție numai de bazicitatea substanței utilizate în titrare.

O altă caracteristică a vîrfului cromatografic, baza (b) este legată de cinetica proceselor de desorbție. În fig. 3 sînt reprezentate valorile bazei relative (b_r) la debit constant (50 ml/min) în funcție de temperatură. Se observă influența compoziției și modului de activare a catalizatorului.

La temperatura obișnuită, valorile bazei sînt în ordinea suport > catalizator 500°C > catalizator 600°C. O dată cu ridicarea temperaturii, valorile bazei se apropie între ele dar, chiar la 100°C, ordinea indicată se menține. Valorile sînt mai mari pentru propilenă.

Diagrama arată o influență importantă a temperaturii asupra bazei, în special asupra suportului, și relativ mică (în special la temperaturi mai ridicate) asupra catalizatorilor. În cazul ambelor gaze se observă același efect. Diagrama și ordinea indicată a valorilor bazei ne arată că moleculele de etilenă și propilenă au un timp de staționare mai mare sub formă de complex de suprafață pe suport, decît pe catalizator. Timpul de staționare descrește o dată cu creșterea temperaturii de activare. Energiile de activare ale desorbției scad în ordinea : suport > catalizator 500°C > catalizator 600°C. Posibilitățile de deplasare, rotație și orientare ale moleculelor sînt mărite prin introducerea cromului pe suport. Astfel se explică influența importantă a temperaturii de activare asupra greutății moleculare a polimerului. Ridicarea temperaturii de la 500 la 750°C are ca efect o scădere a greutății moleculare, de la 46 000 la 30 000 [17].

Pe de altă parte, un timp de staționare lung pe catalizator sau mai ales pe suportul singur, conduce la conversii mici ; o temperatură mică de reacție are același efect.

Aceste observaţii conduc la interpretarea existenţei unui domeniu optim de concentraţie a oxidului de crom şi a unui raport optim Cr (VI) / Cr (III) ; de asemenea, explică existenţa domeniului limitat al temperaturilor de activare şi al temperaturilor de lucru pentru obţinerea unui grad mediu de polimerizare anumit.

Pe de altă parte, această cinetică de rupere sau mobilitatea pe suprafaţă a complexului de adsorbţie explică comportarea în polimerizare a olefinelor superioare, care dau polimeri lichizi cu o conversie mică, faţă de etilenă. Nu putem interpreta încă natura acestui efect legat probabil de caracterul de semiconductor al oxidului de crom suprapus peste suportul izolant de silice-alumină, însăşi natura centrilor acizi neputînd fi cunoscută din datele existente.

Concluzii

Se studiază comportarea cromatografică a suportului de silice-alumină şi a catalizatorilor de polimerizare a etilenei.

Se discută caracteristicile cromatografice, volumele de reţinere şi baza vîrfului de eluţie.

Se arată că etilena şi propilena sînt chemisorbite de suporţii utilizaţi chiar în domeniul temperaturilor 0—100°C.

Se determină căldurile de adsorbţie izosterică la acoperire zero şi se discută valorile obţinute.

Se explică influenţa oxidului de crom asupra activităţii catalizatorului şi se interpretează influenţa temperaturii de activare.

Se arată că procesul important în polimerizare este desprinderea sau mobilitatea de suprafaţă a ionului de carboniu şi nu formarea lui care trebuie să fie rapidă.

BIBLIOGRAFIE

1. Keulemans A., Gas chromatographie, London, 1957.
2. Mieserov G., Dok. Akad. Nauk SSSR, 87, 627, 1952.
3. Mieserov G., Usp. Him. 22, 279, 1953.
4. Frost A., J. Phys. Chem. (U.R.S.S.), 14, 1313, 1940.
5. Hansford R., Advances in catalysis, vol. IV, 1, New-York, 1950.
6. Haldeman R., Emmett P., J. Am. Chem. Soc., 78, 2917, 1956.
7. Topciev A. V., Kremţel B., Perelman A., An. Rom. Sov. Chimie, 3, 24, 1958. (Trad. din l. rusă).
8. Holm V., Barley G., Clark A., J. Phys. Chem., 63, 129, 1959.
9. Mihail R., Corlăteanu P., Ionescu A., J. de Ch. Phys. 568, 1959.
10. Mihail R., Chicoş I., Corlăteanu P., Ionescu A., Rev. Chim., 78, 430, 1958.
11. Miss A., Săndulescu D., Comportarea unor hidrocarburi aromatice în cromatografia de vapori (în curs de apariţie).
12. Săndulescu D., Stănescu I., Bădican E., (în curs de apariţie).
13. James A., Martin A., Biochem. J., 50, 679, 1592.
14. Clark A., Ind. Eng. Chem. 45, 1476, 1953.
15. Evans A., Polanyi M., J. Chem. Soc., 252, 1947.
16. Millikan T., Mills G., Obled A., Farad. Soc. Disc., 8, 279, 1950.
17. Clark A., Hogan J., Banks R., Lamming W., Ind, Eng. Chem. 48, 1152, 1956.

DIN PROBLEMELE FABRICĂRII IERBICIDULUI 2,4—D*)

Ing. N. Anghelescu şi ing. I. Burlacu

Problemele de protecţie a plantelor pe care le ridică agricultura au dat un avînt puternic cercetărilor în domeniul ierbicidelor selective. Prin protecţia chimică a culturilor, agricultura este ajutată să dea o producţie maximă la hectar.

Ierbicidele sînt un mijloc de protecţie chimică prin care plantele de cultură sînt apărate de plantele dăunătoare şi de buruieni.

În afară de procedeele agrotehnice care reduc pagubele pricinuite de buruieni, s-a simţit nevoia să se introducă diferite substanţe chimice pentru stîrpirea buruienilor. Ierbicidele selective distrug buruienile ; în schimb ele nu tulbură creşterea plantelor de cultură.

Prin stropirea frunzelor plantelor tinere, ierbicidul selectiv este absorbit de plante. În cazul buruienilor, planta este distrusă de ierbicid printr-o acţiune de ordin fiziologic, care provoacă o creştere haotică a celulelor, ducînd la epuizarea plantei şi la moartea ei. O explicaţie a mecanismului acţiunii ierbicidelor este dată de V. A. Voitehova [1].

Deşi se cunosc peste 100 substanţe chimice cu acţiune ierbicidă, în practică se utilizează mai puţine, dintre care : acidul 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4-D) şi esterii săi, acidul 2-metil-4-clor-fenoxiacetic, acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic şi esterii săi, fenil carbamaţi (IPC şi cloro-IPC) şi ierbicide pe bază de uree.

Dintre produsele enumerate, s-a studiat îndeaproape în ţara noastră ierbicidul 2,4-D, în fază de laborator şi în pilot, iar apoi în practica curentă.

*) La această lucrare a colaborat şi tov. ing. Gh. Ioniţă.

Suprafeţe mari de cereale sînt stropite cu acest ierbicid pentru distrugerea buruienilor, semnalîndu-se sporuri de recoltă care ating în medie 300 kg/ha.

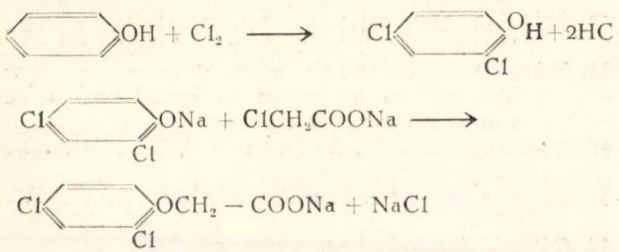
Ţinînd seamă de importanţa ierbicidului 2,4-D, s-a urmărit în perioada exploatării instalaţiei să se aducă diferite modificări procesului tehnologic, pentru a îmbunătăţi calitatea şi randamentul produsului.

În cele ce urmează prezentăm observaţiile făcute în cursul aplicării la scară industrială a procesului tehnologic, ca şi variantele şi modificările aduse.

Teoretic, prepararea acidului 2,4-D este simplă.

Se cunosc două variante mai importante de preparare :

I. Sarea de sodiu a diclorfenolului, obţinut prin clorurarea fenolului, reacţionează cu sarea de sodiu a acidului monocloracetic, obţinîndu-se 2,4-D, astfel [2] :

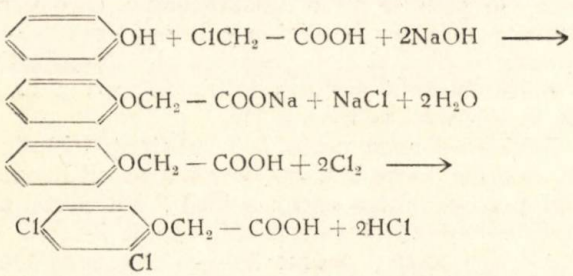


II. Se prepară fenoxiacetatul de sodiu prin condensarea unui amestec de acid monocloracetic şi fenol, la care se adaugă o soluţie de NaOH. Adaosul se face continuu, aşa fel ca temperatura să nu depăşească 45°C. Pentru desăvîrşirea reacţiei se ridică temperatura la 105°C, unde se menţine sub agitare circa două ore, obţinîndu-se produsul ca o masă vîscoasă.

Reacţia are loc într-un vas emailat, prevăzut cu agitator şi manta pentru încălzire şi răcire.

Se pune în libertate acidul fenoxiacetic prin acidulare cu HCl, se răceşte şi se filtrează : produsul obţinut se usucă, apoi se clorurează, rezultînd acidul 2,4-D, din care se prepară sare de sodiu.

În rezumat, reacţiile care au loc sînt :



Deşi prima variantă are avantajul unui consum specific de materii prime mai mic şi al unui număr redus de operaţii, s-a preferat varianta a doua, deoarece acidul 2,4-D obţinut pe această cale are un conţinut mai mic de diclorfenol.

Prezenţa diclorfenolatului în ierbicid este dăunătoare, fiind toxică pentru plante şi, în acelaşi timp, impregnează ierbicidul cu un miros caracteristic foarte neplăcut şi persistent de iodoform.

Mirosul persistent al diclorfenolatului persistă pe cîmp şi se transmite cerealelor, oamenilor şi animalelor. În fabricaţie, prepararea şi prelucrarea diclorfenolului are o acţiune dăunătoare asupra sănătăţii operatorilor chimişti.

Aplicînd la scară industrială procesul tehnologic, s-au întîmpinat dificultăţi la fabricarea fenoxiacetatului de sodiu, în ceea ce priveşte randamentul şi aspectul produsului. Randamentul variază neregulat, în medie fiind de 58—66%.

Culoarea acidului fenoxiacetic obţinut este între nuanţele alb, gri sau roz, iar aspectul este mai mult sau mai puţin uleios.

Randamentul este diferit din cauză că omogenizarea nu se face în bune condiţii spre sfîrşitul reacţiei, pasta fiind destul de consistentă.

O altă cauză a randamentului scăzut se datoreşte hidrolizei parţiale a acidului monocloracetic necondensat, la acid glicolic. Diferenţa de randament se explică şi prin faptul că masa de reacţie nu poate fi menţinută la 40°C, ci reacţionează singură înainte de introducerea completă a sodei.

O deosebită atenţie trebuie acordată purităţii acidului monocloracetic, deoarece produşii secundari consumă din materiile prime, dînd un produs de calitate inferioară.

Procentul de fenol nereacţionat din acidul fenoxiacetic este cuprins între 0,5 şi 3% ; ca urmare, în faza următoare prin clorurare rezultă diclorfenolul, a cărui prezenţă este dăunătoare.

Rezultatele medii ale şarjelor obţinute la prepararea acidului fenoxiacetic sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Şarja nr.	Acid monocloracetic 100%, kg	Fenol, kg	NaOH, kg	Acid fenoxiacetic 100 %, kg	Randament fenol, %
82	83	80	90	78,47	60,6
83	83	80	90	84,5	65,32
23	88	81	90	79,4	61,6
99	83,8	80	90	91,0	65,97

Îmbunătăţirea procedeului de fabricaţie a acidului fenoxiacetic

Faţă de deficienţele procedeului amintit s-a studiat şi aplicat altă metodă de condensare, pentru a obţine randamente ridicate şi un produs cu un conţinut minim de fenol [3].

Modul de lucru stabilit este următorul :

Într-un vas de oţel cu manta de încălzire şi răcire prevăzut cu agitator, se prepară fenola-

tul de sodiu într-un exces de NaOH corespunzător obținerii sării de sodiu a acidului monocloracetic, la care se adaugă într-un interval de maximum 30 min o soluție de acid monocloracetic în apă.

Reacția se desăvîrșește prin încălzire la 80°C timp de două ore. Lucrîndu-se cu un exces de acid monocloracetic față de fenol, produsul are un conținut redus de fenol (maximum 0,1%).

Randamentul mediu față de fenol este de 80%.

Mediul de reacție fiind alcalin, coroziunea aparaturii este redusă.

Rezultatele experiențelor sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Șarja nr.	Acid monocloracetic 100%, kg	Fenol, kg	NaOH, kg	Acid fenoxiacetic 100 %, kg	Randament fenol, %
12	241,8	200	200	272,8	84,3
13	241,8	200	200	271	83 7
14	239,7	200	200	259	80
17	239,7	202	200	262	80

Clorurarea acidului fenoxiacetic la acid 2,4-D

Pornind de la acidul fenoxiacetic s-au studiat și aplicat diverse procedee pentru clorurare. Astfel :

a) Clorurarea acidului fenoxiacetic în mediu de acid acetic, la care s-a renunțat ca fiind neeconomică și nepractică.

b) Clorurarea acidului fenoxiacetic în stare topită, care este redată în continuare.

Reacția are loc într-un turn de fier căptușit cu plumb, prevăzut cu manta pentru încălzire.

Acidul fenoxiacetic uscat se introduce în turnul de clorurare, unde se încălzește la 110—115°C. Se începe apoi clorurarea substanței topite ; temperatura se ridică la 130—140°C, iar la sfîrșitul clorurării ajunge la 150°C. Clorurarea durează 20—24 ore.

Pentru îndepărtarea urmelor de HCl și clor dizolvat cînd clorurarea este terminată, se barbotează aer prin masa topită. Produsul clorurat se trece sub formă de sare de sodiu.

Dificultăți :

— înfundarea conductelor de evacuare, datorită sublimării acidului fenoxiacetic ;

— antrenarea acidului fenoxiacetic în gazele reziduale ;

— produsul obținut este de calitate inferioară, datorită formării de rășini ce micșorează randamentul în acid 2,4-D ;

— șarjele nu sînt reproductibile, ducînd la produse cu concentrații diferite în acid 2,4-D.

Tabela 3

Șarja nr.	Acid fenoxiacetic 100 %, kg	Clor, kg	2,4 diclorfenoxiacetat de sodiu, %	Monoclorfenoxiacetat de sodiu, %
35	178	197	50	22
37	157	166	45	21
38	165	176	53	26
39	164	176	59	23

În tabela 3 sînt date șarjele medii cu conținutul în mono- și diclorfenoxiacetat de sodiu.

c) Datorită dificultăților menționate mai sus, ale metodei pentru clorurarea acidului fenoxiacetic în stare topită, s-a studiat posibilitatea înlocuirii procedeului, pentru a obține un produs cu o concentrație ridicată în acid 2,4-D.

Pentru aceasta, ne-am documentat după un procedeu sovietic care a fost adaptat la posibilitățile noastre [4]. Acesta constă în clorurarea acidului fenoxiacetic în suspensie apoasă.

Aparatura este formată dintr-o autoclavă emailată cu o capacitate de 1 000 l, prevăzută cu manta de încălzire și răcire. Acidul fenoxiacetic este menținut în suspensie în apă, cu ajutorul unui agitator. Pentru a evita pierderile prin antrenare, instalația este prevăzută cu un deflegmator.

Cantitatea de apă introdusă este calculată astfel încît să rețină acidul clorhidric degajat din reacție, pentru a forma o soluție cu o concentrație de 20% HCl, ce poate fi valorificată. Astfel, pentru o parte acid fenoxiacetic se introduc 2,4 părți apă. Reacția are loc la 94—98°C, menținînd temperatura cu ajutorul apei în mantaua autoclavei, reacția fiind exotermă.

La început, introducerea clorului se face cu un debit mare ; în primele două ore se introduc circa 25—30 kg clor/h, apoi se scade la 15—20 kg ; către sfîrșit, debitul se micșorează la 10 kg clor/h, cînd începe să apară clor liber.

După reacție se oprește agitarea pentru decantarea produsului clorurat din apa acidulată (menținînd temperatura la 94°C).

Acidul 2,4-D este spălat de cantitățile mici de HCl și apoi transformat în sare de sodiu.

Soluția de acid clorhidric se colectează separat și se folosește la acidularea fenoxiacetatului de sodiu. În felul acesta, cantitățile mici de acizi fenoxiacetici dizolvate în soluția de acid clorhidric, sînt recuperate prin aducerea lor din nou în fluxul de fabricație.

Avantajele procedeului ales :

— se poate lucra cu acid fenoxiacetic umed, așa cum rezultă de la filtrare (adică acidul nu trebuie uscat, eliminînd o fază din fabricație) ;

— produsul conține circa 80% 2,4-diclorfenoxiacetat de sodiu ;

— reacția avînd loc la temperatură joasă, produsul nu conține rășini ;

— clorurarea durează un timp mai scurt, 6—8 ore ;

— acidul clorhidric este recuperat cantitativ.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 4.

Tabela 4

Șarja nr.	Acid fenoxiacetic 100 %, kg	Apă, l	Clor, kg	2,4-diclorfenoxiacetat de sodiu, %	Monoclorfenoxiacetat de sodiu, %
4	200	480	190	83,5	1
5	200	480	195	75,2	3,1
6	190	460	190	79,8	0,9
8	195	470	195	82,0	0

Rezolvarea în bune condiţii a fabricaţiei acidului 2,4-D impune soluţionarea definitivă a două feluri de probleme : *a)* probleme de analiză; *b)* probleme tehnologice.

În privinţa metodei de analiză nu dispunem încă de o metodă simplă şi expeditivă, care să dea rezultate exacte asupra conţinutului în acid 2,4-D şi în produşi secundari.

În literatură sînt indicate diferite metode de analiză dar care, aplicate la acelaşi produs, nu dau rezultate reproductibile.

Vom cita cîteva metode încercate în laborator, care au fost aplicate la analiza produsului obţinut pe cale industrială.

1. *Metoda alcalimetrică* comportă extragerea acidului 2,4-D cu eter etilic şi titrarea lui în soluţie alcoolică, după distilarea eterului cu NaOH. Se foloseşte ca indicator roşu de metil, ca să nu interfereze clorfenolii [5]. Totuşi, o dată cu acidul 2,4-D se extrage şi se titrează acizi mono- şi triclorfenoxiacetici, care dau erori în plus la valoarea lui 2,4-D.

S. Petraşcu şi E. Grou au propus completarea metodei precedente prin dozarea gravimetrică a amestecului de acizi clorfenoxiacetici, făcînd apoi calculul indirect al componenţilor [6]. Se presupune că în amestec nu există decît doi componenţi : acid 2,4-D şi acid monoclorfenoxiacetic sau acid 2,4-D şi acid triclorfenoxiacetic, pe cînd în realitate produsul tehnic este un amestec de cel puţin trei componenţi.

2. *Metoda bromometrică* dozează acizii monoclorfenoxiacetici prin titrare cu o soluţie de bromură bromat, iar aceştia se scad din totalul acizilor fenoxiacetici dozaţi alcalimetric [7].

Deoarece titrarea alcalimetrică cuprinde şi acidul triclor-fenoxiacetic, acesta face ca valoarea găsită pentru acidul 2,4-D să fie mai mare decît în realitate.

3. *Dozarea cromatografică* prevede separarea acidului 2,4-D de acizii triclor- şi monoclorfenoxiacetici prin cromatografie de repartiţie pe coloana adsorbantă. Astfel, după N. Gordon şi M. Beroza, se foloseşte o coloană cromatografică de acid silicic; după F. Snell şi C. T. Snell, fracţiunile culese se determină colorimetric.

Nici metodele cromatografice nu s-au dovedit a fi suficient de reproductibile.

4. *Analiza spectrografică în infraroşu* poate da rezultate complete asupra componenţilor din amestecul de acizi fenoxiacetici, după I. G. Hawkes.

Prin punerea la punct a unei metode de analiză precisă, se va contribui la eliminarea deficienţelor de fabricaţie, deoarece se va putea conduce astfel procesul de fabricaţie încît să se obţină produsul dorit; totodată, prin găsirea unei metode analitice reproductibile, eventualele litigii la recepţionarea produsului vor fi evitate.

Menţionăm că determinarea acidului 2,4-D, în ambele procedee de fabricaţie experimentate de noi s-a făcut după metoda S. Petraşcu, singura acceptată în momentul de faţă de forurile de specialitate din ţara noastră.

În privinţa problemelor de ordin tehnologic, se impune în primul rînd soluţionarea problemelor de coroziune.

Cu toate că rezultatele procedeului de clorurare în suspensie apoasă sînt net superioare procedeului de clorurare în stare topită, problema coroziunii aparaturii nu este complet rezolvată. De altfel, şi în celelalte faze de fabricaţie coroziunea a fost un impediment principal în punerea la punct a procesului tehnologic.

Autoclava emailată nu reprezintă decît o rezolvare temporară a problemei aparaturii. De aceea s-a studiat posibilitatea folosirii unui vas de clorurare căptuşit cu carbat. Această autoclavă cu carbat este în curs de experimentare şi pînă în prezent ea se comportă satisfăcător. Menţionăm că în procedeul sovietic, autoclava pentru clorurare este căptuşită, de asemenea, cu carbat.

În diferitele faze de fabricaţie vor trebui studiate procedee moderne, ca de pildă : prepararea acidului monocloracetic în prezenţa catalizatorilor, care să ducă la scurtarea timpului de reacţie şi la mărirea randamentului; prepararea fenoxiacetatului de sodiu în procedeu continuu ; agitarea puternică a masei de reacţie pentru a asigura micşorarea timpului de clorurare şi obţinerea unui produs omogen, la clorurarea acidului fenoxiacetic.

Rezolvarea dificultăţilor semnalate mai sus va duce la reducerea preţului de cost al produsului 2,4-D, la mărirea productivităţii instalaţiei şi la îmbunătăţirea calităţii produsului obţinut.

BIBLIOGRAFIE

1. Voitehova V. A. Cauzele pieirii dicotiledoanelor sub acţiunea ierbicidelor. Rev. de Agrobiologie 1952, nr. 5, p. 126—131.
2. Sipos Z., Fabricarea acidului 2,4-D în R. P. Ungară, Magyar Kem. Lapja, 1956, nr. 1.
3. Essen H. şi Beets M. G. J., Acidul fenoxiacetic. Rec. trav. chim. 1957, nr. 76, p. 128 ; C. A. 1957, 12021 h.
4. * * *, Patent U.R.S.S., 106580/1957 ; C. A. 16547 f.
5. Bocarev C. şi Melnicov M. M., Himiceskaia Promîşlennost, 1954, nr. 1, p. 42.
6. Petraşcu S. şi Grou E., Metodă de analiză a produsului tehnic, 2,4-D. Institutul de Cercetări Agronomice (manuscris nepublicat).
7. Sebniev A. N., Kirilenco K. G. şi Kurceninova, N. K., Himiceskaia Promîşlennost, octombrie—noiembrie 1955.

"O sarcină principală a conducerii Ministerului Industriei Grele, a proiectanților și tehnologilor, a tuturor muncitorilor, inginerilor și tehnicienilor din această ramură este ridicarea producției de mașini și utilaje la nivelul tehnicii înaintate".

(din expunerea tovarășului Gheorghe Gheorghiu—Dej la plenara C. C. al P. M. R. din 3–5 decembrie 1959).

PROIECTAREA ȘI TIPIZAREA UTILAJULUI CHIMIC *)

Conf. ing. M. Renert, prof. ing. I. Grosu
și ing. S. Pancu

În mod obișnuit, prin „proiectare" se înțelege elaborarea unor desene și, o dată cu ele, a unor memorii justificative și explicative. Desenele transmit locului de execuție — șantier, atelier etc. — concepția proiectului și, în sistemul nostru de lucru, trebuie realizate de executant fără alte abateri decît cele admise de standarde sau, în anumite cazuri, de proiectant.

Este caracteristic faptul că, pe baza documentelor de proiectare, sînt mobilizate mijloace de producție importante și ample forțe de muncă, în vederea realizării obiectivelor proiectate.

Numai aceste două elemente sînt suficiente pentru a caracteriza răspunderea mare ce revine proiectantului. La elaborarea proiectului, acesta trebuie să ia în considerare întregul complex de condiții tehnice, economice și sociale care intervin în cazul dat.

Ne propunem să examinăm, în cele ce urmează, unele din aspectele proiectării utilajelor chimice în țara noastră și unele din problemele pe care această formă de activitate le ridică.

*

1. Proiectarea

1.1. *Nomenclatorul utilajului chimic.* Tipurile de utilaje, care intră în componența liniilor de fabricație ale tehnologiei chimice, sînt foarte variate, corespunzînd marii varietăți de materii prime, procese tehnologice și produse finite, care caracterizează acest domeniu. Este suficient să arătăm că în anul 1957, cînd în industria chimică mondială se cunoșteau 20 000 produse industriale uzuale, industria noastră chimică a ajuns să fabrice 2 800 sortimente, tinzînd să ajungă la 5 500 la sfîrșitul celui de-al doilea cincinal [1]. În cadrul unor lucrări recente CAER **) a fost elaborat un „Nomenclator general" de utilaj chimic [2] deosebit de util în ceea ce privește conturarea domeniului ***).

Hotărîrile celei de-a XI-a sesiune CAER din mai 1959, privind principala orientare în ceea ce privește specializarea producției de utilaj chimic în țările membre ale CAER sînt de importanță deosebită. Potrivit acestor hotărîri, producția utilajului de foraj și a instalațiilor pentru rafinarea petrolului și petrochimie se va dezvolta mult în Republica Populară Romînă și în U.R.S.S. [3]. Încă de la întocmirea Nomenclatorului general, CAER s-a preocupat de indicarea unor tipuri de utilaj pentru care este rațională specializarea fabricației. Se știe că asemenea specializare duce nu numai la ridicarea calității utilajelor respective, ci în același timp, la ieftinirea lor în măsură însemnată.

În decursul celor 11 ani care au trecut de la actul istoric al naționalizării, ani în care și industria noastră chimică a cunoscut și cunoaște un puternic avînt, s-au proiectat, construit și pus în funcțiune utilaje din multe din grupele specificate, chiar dacă în unele cazuri nu a fost vorba decît de unicate sau de puține exemplare.

---

*) Referat prezentat la consfătuirea ASIT cu tema: *„Mașini și utilaje pentru industria chimică"*.

**) CAER = Consiliul de ajutor economic reciproc al țărilor socialiste.

***) Grupele acestui nomenclator (subgrupele nu se redau aici) sînt următoarele: *1* — schimbătoare de căldură; *2* — evaporatoare; *3* — coloane; *4* — uscătoare; *5* — agregate cu cilindru rotativ; *6* — agregate pentru separarea amestecurilor de gaze, prin frig înaintat și sorbție; *7* — aparate de presiune joasă sau medie, cu amenajări interioare fixe sau în mișcare; *8* — recipienți; *9* — aparate de înaltă presiune; *10* — aparatură emailată; *11* — centrifugi; *12* — filtre; *13* — separatoare; *14* — mașini pentru prelucrarea amestecurilor de cauciuc și a maselor plastice; *15* — aparate din materiale nemetalice; *16* — utilaj chimic special și neasimilat. Acestor utilaje li se adaugă cele care se utilizează și în alte ramuri industriale, ca: pompe, compresoare, ventilatoare, mașini pentru mărunțirea și clasarea materialelor solide, instalații și mijloace de transport, armături, aparate de măsură și control, instalații de automatizare.

Este cazul să se releve că, după proiecte elaborate de proiectanții din R.P.R. au fost executate în R.P. Ungară, în cadrul colaborării frățești, cantități importante de utilaje grele, care acum se află în funcțiune în industria noastră chimică.

Este de prevăzut că și utilaje aparținînd unor grupe puțin sau de loc acoperite pînă acum, vor fi obiect de preocupare pentru noi, în viitorul apropiat. Astfel sînt, de exemplu, utilajele pentru presiuni înalte (reactori, compresoare etc.). În cazul acestor utilaje — pentru a rămîne la exemplul ales — elaborarea unei tehnologii de execuție adecvate este tot atît de delicată ca și proiectarea propriu-zisă. Se adaugă, desigur, și problema elaborării materialelor de construcție — îndeosebi oțeluri — corespunzătoare.

Tabela 1

LEGĂTURA DINTRE CARACTERISTICILE MATERIALULUI ȘI MĂSURILE CONSTRUCTIVE LUATE LA PROIECTARE

Datele se referă la	Fenomenul sau procesul (exemple)	Caracteristici fizice (măsurabile)	Măsuri constructive
Mișcarea materialului solid	Frecarea de perete	Coeficient de frecare	Înclinarea peretelui
	Mărimea particulelor	Spectrul granulometric	Site, fante, dozatoare
Lichid	Comportare la curgere	Viscozitatea, influența eforturilor unitare de forfecare, repartiția timpului de retenție	Spectrul curgerii (linii de curent) caracteristica de debit
	Amestecare, dizolvare	Grad de amestecare	Efectul fizic și cinematica constr.
Transfer de materie	Îndepărtarea impurităților, degazare, distilare	Analize	Conducerea fluxului de material cu respectarea condițiilor de stare
Transfer de căldură	Topire, vaporizare	Coeficient de transfer de căldură, temperatura	Mod de încălzire, reglajul temperaturii
Fenomene superficiale	Umezire, scurgere, influența O_2	Unghiul de racordare, sensibilitatea față de O_2	Materialul pereților, forma constructivă a pereților și a zonelor de margine
Control prin mărimi fizice	Nivelul unei suprafețe de separație	Înălțimea admisibilă	Principiul de măsurare și reglaj

1.2. *Unele particularități ale proiectării utilajului chimic.* Între proiectarea de utilaj chimic (utilaj tehnologic în general) și proiectarea uzuală în domeniul construcției generale de mașini, există deosebiri fundamentale care se pot formula cu aproximație, în modul următor [4] :

În construcția generală de mașini se proiectează pornind de la fluxul de energie în mașina respectivă, ținîndu-se seamă de solicitări. Proiectarea unui utilaj tehnologic este determinată — pornind de la produsul finit sau semifabricatul dorit — de fluxul de material. Sînt hotărîtoare proprietățile materialului prelucrat și ale produsului, acestea putînd fi definite sub forma caracteristicilor fizice și chimice, mai mult sau mai puțin precis. Abaterile caracteristicilor fizice și chimice ale unui produs chimic corespund abaterilor dimensionale cunoscute în fabricarea pieselor de mașini. Este necesar ca, de la început, utilajul chimic să fie astfel conceput și echipat cu aparate de măsură și control, încît să fie asigurată obținerea unui produs avînd caracteristicile cerute. Este esențial să se acorde, la proiectarea utilajului chimic, atenția necesară acestor considerente funcționale și să se realizeze o armonizare deplină a lor, cu considerentele de rezistență și celelalte considerente obișnuite proiectării în construcția generală de mașini. Tabela 1 *) exemplifică legătura dintre caracteristicile fizice ale materialului și măsurile constructive pe care le iă proiectantul.

Încă de la proiectare trebuie să se țină seamă de cerințele deservirii utilajului, de folosirea lui de către operatorul chimist, stabilind concordanța cu proprietățile materialelor prelucrate (tabela 2).

Tabela 2

MĂSURI CONSTRUCTIVE ÎN LEGĂTURĂ CU DESERVIREA UTILAJULUI

Operația	Procesul (exemple)	Măsuri constructive (exemple)
Pornire	Înlocuirea aerului prin gaz de protecție (inert)	Evacuare, umplere cu gaz
	Umplere, completarea umpluturii	Dublă închidere, zonă de spălare
	Punere în funcțiune	Controlul mișcării materialului (exemplu): lanterne pentru lichid, racorduri pentru luarea de probe
Oprire	Golire	Racorduri pentru golire, golire sub presiune, eventual cu gaz inert
	Curățire	Asigurarea posibilităților de demontare; construcție adecvată; împărțire corespunzătoare a pereților
Mod de exploatare	Schimbarea materialului, modificarea debitului, schimbarea culorii	Timp de retenție, variația nivelului, variația grosimii de strat
Deservire	Comenzi	Organe de comandă
	Utilaj auxiliar (pompe, filtre, piese anexă)	Posibilități de schimbare, curățire, demontaj-montaj

*) Tabelele 1 și 2 după [4].

Ca şi în alte domenii ale construcţiei de maşini, economicitatea unui utilaj chimic nu poate fi apreciată numai după costul acestuia. Ea depinde în mod hotărîtor de calitatea produsului obţinut cu utilajul respectiv, ca şi de eficacitatea cu care sînt utilizate materiile prime (randament) .

1.3. *Privire retrospectivă.* Proiectarea organizată de utilaj chimic este de dată foarte recentă în ţara noastră. Începutul a fost făcut în cadrul Grupării de cercetare chimică din Întreprinderile chimice de stat, în primele luni ale anului 1948, din iniţiativa C.C. al P.C.R., tov. Gheorghe Gheorghiu-Dej fiind, pe atunci, Ministru al Industriei. Gruparea de cercetare chimică, transformată în iulie 1948 în ICEPS (Întreprinderile chimice pentru cercetări şi producţie semiindustrială) cuprindea o secţie pentru proiectarea instalaţiilor pilot şi semiindustriale, pe baza rezultatelor cercetărilor de laborator. Instalaţia de sulfathiazol — prima instalaţie experimentală de proporţii mai însemnate realizată în ţară — a fost proiectată şi pusă în funcţiune în anii 1949—1950. La începutul anului 1949, ICEPS a primit din partea Ministerului Industriei sarcina de a trece şi la elaborarea de proiecte de utilaje şi instalaţii industriale şi de fabrici chimice. În acea epocă au fost realizate proiectele secţiei de bicromat de sodiu de la combinatul „Karl-Marx"-Tîrnăveni şi proiectele fabricilor Carbochim şi Argeş, ambele în colaborare cu I.P.I. (Institutul de proiectări industriale), astăzi IPROMET. Pentru aceste unităţi s-au proiectat şi numeroase utilaje tehnologice — toate executate apoi în ţară. Ulterior, în 1951, ICEPS a fost împărţit în ICECHIM şi IPROCHIM. În cadrul ICECHIM-ului funcţionează în continuare un serviciu de proiectare de staţii pilot şi de utilaje pentru aceste staţii, iar în cadrul IPROCHIM-ului există unităţi puternice de proiectare de utilaj, care merg pînă la elaborarea desenelor de execuţie.

Trebuie amintit că, în cei cîţiva ani de existenţă ai săi, IPROM a întocmit cîteva lucrări importante pentru sectorul chimic, cum ar fi proiectele de compresoare şi pompe de înaltă presiune şi, la Filiala Timişoara, proiectul unei prese hidraulice orizontale de 1 600 t, semi-automatizată, pentru electrozi. Toate aceste utilaje au fost executate în industria noastră constructoare de maşini — îndeosebi uzinele 23 August, C.M. Reşiţa şi uzinele Steagul Roşu — şi funcţionează corespunzător.

Cadrele de proiectanţi de utilaj chimic — ingineri, tehnicieni, desenatori — s-au format „în mers" ; ele au crescut o dată cu sarcinile. Secţia de utilaj chimic a Facultăţii de Mecanică a Institutului Politehnic Bucureşti are doar cîţiva ani de existenţă ; prima serie de absolvenţi a încheiat anul acesta perioada de stagiarat. Nu trebuie să uităm, pentru justa apreciere a saltului realizat într-un deceniu de regim democrat-popular, că în vechea Romînie, cu industria ei chimică dependentă de marile monopoluri internaţionale şi gîtuită de acestea şi cu industria ei constructoare de maşini extrem de slab dezvoltată, utilajele chimice erau importate de regulă, rămînînd a fi executate în ţară numai piese dintre cele mai simple, de tehnicitate redusă, în special din categoria utilajelor statice.

Istoricul sumar al proiectării de utilaj chimic, schiţat mai sus, arată că, încă de la început, din anul 1948, a existat o legătură organizatorică foarte strînsă între tehnologii chimişti şi proiectanţii de utilaje, care a înlesnit contactul şi colaborarea lor permanentă. Trebuie subliniat că şi în viitor, oricare ar fi forma organizatorică ce se va da proiectării de utilaj chimic, păstrarea şi adîncirea legăturii dintre tehnologii chimişti şi proiectanţii de utilaj, trebuie să fie considerate drept esenţiale pentru obţinerea unor rezultate bune.

Este, de asemenea, de subliniat că preocuparea existentă pentru utilaje destinate staţiilor pilot şi semiindustriale, avînd oarecare tradiţie, ca şi un număr de rezultate pozitive, trebuie păstrate şi dezvoltate în viitor ; progresul industriei chimice este strîns legat de experimentarea în asemenea unităţi, care trebuie proiectate şi realizate rapid.

1.4. *Documentarea.* Este bine cunoscut că actualmente, în ştiinţă şi în tehnică nu se poate inventa totul de fiecare dată, de la început. Dimpotrivă, progresul se poate realiza numai prin dezvoltarea creatoare a tot ceea ce s-a realizat valoros în domeniul preocupărilor respective. De aici concluzia că, în condiţiile actuale, calitatea soluţiilor de proiectare şi rapiditatea cu care ele pot fi elaborate depind, în măsură esenţială, de o documentaţie largă, completă, sistematică şi la zi. Sursele de documentare sînt multe şi variate. Ceea ce însă trebuie să subliniem este ajutorul de nepreţuit pe care proiectarea de utilaj chimic l-a avut în materialul bibliografic sovietic. Nu trebuie să uităm că, pe lîngă acest material bibliografic, am avut şi avem sprijinul direct al experienţei bogate a multor specialişti sovietici, care au lucrat şi lucrează multă vreme alături de proiectanţii noştri. Este cunoscut că literatura tehnică a U.R.S.S. expune problemele fără reticenţe şi ascunzişuri, complet şi utilizabil. Dintre nenumărate exemple, unul : lucrarea prof. Kantorovici — Maşinile industriei chimice, vol. I (1957), destinată proiectantului de utilaj chimic, este — pe cît putem să ne

dăm seama — unică în literatura tehnică mondială, prin modul ei exhaustiv de a trata problemele constructive pe baza lucrărilor teoretice şi experimentale şi a numeroaselor şi importantelor realizări practice ale U.R.S.S. Pe această linie, trebuie amintit materialul preţios pe care îl conţin albumele de utilaje tipizate NIIHIMMAŞ, de asemenea volumele editate de NIIHIMMAŞ, cuprinzînd rezultatele cercetărilor ştiinţifice din domeniul utilajelor chimice. Trebuie semnalată, de asemenea, reapariţia cu începere de la 1 ianuarie 1958 a revistei de specialitate „Himiceskom maşinostroenie". Fără îndoială că literatura care apare în ţările prietene trebuie cunoscută şi ea, ca şi cea a altor ţări cu industrie dezvoltată.

Aspectele relevate mai sus nu epuizează problema vastă a documentării. Schimbul de documentaţii de proiectare în cadrul C.T.S. şi CAER s-a dovedit extrem de util; fără îndoială că el se va dezvolta şi mai mult în viitor. La fel, trebuie să continue şi să se dezvolte schimbul de experienţă cu ţările prietene, realizat prin vizite reciproce ale proiectanţilor şi executanţilor de utilaje.

În documentarea proiectanţilor noştri există încă o lacună însemnată : performanţele numeroaselor utilaje construite şi puse în funcţiune în ultimul deceniu, nu au fost, în cele mai multe cazuri, studiate sistematic, pe bază ştiinţifică, nici sub aspectul lor chimic-tehnologic şi nici sub aspectul lor mecanic (putere consumată efectiv, uzură, mod de comportare în perioada de rodaj, avarii etc.). Considerăm că proiectanţii trebuie să aibă la dispoziţia lor fişa completă, amănunţită, a fiecărui utilaj realizat, întocmită pe bază de observaţii bine verificate şi ţinută la zi. Modul de culegere a acestor informaţii trebuie stabilit de la caz la caz.

În această ordine de idei, atrag atenţia propunerile de a se folosi înregistrările curente, din exploatare, ale aparatelor de control automat, pentru studiul statistic al performanţelor utilajelor. Aceste înregistrări, privind de exemplu randamentele sau abaterile de la calitatea normală a produsului, reflectă toţi parametrii care condiţionează procesul, în toată complexitatea interacţiunii lor [4]. Tehnica modernă de calcul, de care dispune şi ţara noastră, permite valorificarea unui număr mare de astfel de date statistice. Menţionăm că, în problema controlului statistic al calităţii, s-au şi manifestat preocupări în literatura noastră de specialitate [5].

Economii însemnate de materiale de construcţie — metal în primul rînd — şi de energie electrică (acţionări) vor putea fi realizate pe această cale care, în fond, urmăreşte să reducă coeficienţii de siguranţă la valori cît mai mici.

1.5. *Cu privire la modul de realizare a proiectelor de utilaj.* Experienţa celor peste zece ani de activitate pe linia proiectării, executării şi montării de utilaje chimice, permite să se desprindă un şir de aspecte pozitive şi de realizări însemnate. Astfel, prin colaborarea strînsă între proiectanţi şi executanţi, de multe ori cu sprijinul Ministerului Industriei Grele, s-au putut realiza agregate complexe, de bună calitate, dovedind largile posibilităţi creatoare ale constructorilor de maşini din R.P.R. şi pe linia de care ne ocupăm aici. Iată cîteva exemple reprezentative :

— Presa hidraulică de 1 600 t, menţionată anterior, a fost executată împreună cu toate agregatele anexă, cum ar fi pompa triplex, blocul de comandă etc., în timp foarte scurt. Ea a fost pusă în funcţiune fără dificultăţi şi funcţionează în condiţii satisfăcătoare, de şapte ani. Această realizare a arătat marile posibilităţi pe care le oferă cooperarea între uzinele constructoare de maşini în domeniul utilajelor grele. A arătat, de asemenea, importanţa rolului uzinei coordonatoare în cazul unor cooperări de acest fel.

— Prin colaborare între fostul institut IPROM şi uzinele 23 August s-a realizat, încă din anul 1954, compresorul de 325 at pentru industria azotului. Un asemenea utilaj a pus numeroase probleme de proiectare şi, mai ales de execuţie, care au fost rezolvate cu deplin succes.

— Prin colaborare între proiectanţi şi executanţi, s-a realizat în anul 1957 primul gazometru sferic din ţară (100 m^3, 5 at presiune de regim). Recipienţii sub presiune de acest tip s-au răspîndit mult în tehnica mondială, pentru depozitarea gazelor sau lichidelor, datorită avantajelor economice pe care le prezintă în comparaţie cu recipienţii cilindrici. Dezvoltarea industriei noastre chimice — îndeosebi a celei petrochimice — va impune fabricarea a numeroase rezervoare de acest tip, în viitorul apropiat.

2. Tipizarea şi standardizarea

În anii care urmează va creşte ponderea fabricaţiei utilajului chimic în producţia industriei noastre constructoare de maşini; cantităţi importante de utilaje variate vor trebui executate atît pentru nevoile proprii ale R.P.R. cît şi pentru ţările prietene, potrivit planului de colaborare CAER. Printre măsurile care asigură buna utilizare a capacităţii de producţie a fabricilor constructoare de maşini, de asemenea reducerea preţului de cost şi îmbunătăţirea calităţii şi performanţelor utilajelor fabricate sînt cele de ti-

pizare şi normalizare. Este cunoscut că aceste măsuri contribuie şi la scurtarea substanţială a timpului necesar proiectării.

În anii de după cel de-al doilea război mondial, în U.R.S.S. s-au efectuat numeroase lucrări pe această linie — în principal prin Institutul NIIHIMMAŞ — cu rezultate remarcabile. Pentru aceste lucrări s-au folosit mai ales două metode [6] :

1) Metoda analizei constructive a elementelor şi subansamblelor, urmărindu-se realizarea construcţiilor celor mai perfecţionate şi mai economice, atît sub aspectul fabricaţiei utilajelor, cît şi sub aspectul caracteristicilor funcţionale.

2) Metoda bazată pe cercetări asupra operaţiilor unitare ale tehnologiei chimice, urmărindu-se stabilirea influenţei formei constructive a elementelor, subansamblelor sau chiar a întregului utilaj, asupra caracteristicilor funcţionale ale acestuia.

Prima metodă s-a aplicat, de exemplu, la lucrările de normalizare a recipienţilor sub presiune — utilaje de răspîndire extrem de largă în industria chimică şi în industriile înrudite. S-au stabilit astfel seriile de subansamble de ordinul I (virole, funduri, capace, flanşe etc.) — elemente din care pot fi asamblate vase de reacţie, schimbătoare de căldură, coloane şi altele — şi de subansamble de ordinul II (dispozitive de amestecare, plăci tubulare şi fascicule tubulare etc.). Un prim rezultat a fost reducerea considerabilă a numărului de tipuri necesare pentru acoperirea tuturor cerinţelor tehnologiilor variate.

Studiindu-se, de pildă, plăcile tubulare, s-a pus problema limitei pînă la care se poate reduce distanţa dintre ţevi, astfel încît „puntea" dintre găurile plăcii să asigure rezistenţa necesară. În scopul elucidării problemei au fost necesare cercetări privind rezistenţa plăcilor, determinarea gradului de mandrinare corect etc.

Cercetări asupra operaţiilor unitare — de exemplu distilarea şi rectificarea sau uscarea — potrivit celei de-a doua metode, efectuate concomitent cu cercetări cu caracter constructiv-mecanic, au fost necesare pentru utilaje ca uscătoare cu valţuri sau coloane de distilare.

Ceea ce trebuie să desprindem ca aspect principial din experienţa U.R.S.S. în această problemă este necesitatea abordării complexe a problemelor de tipizare şi normalizare, pe bază de cercetări ştiinţifice de fond şi nu numai a unor studii de frecvenţă de utilizare.

Fabricaţia de utilaj chimic se limitează prin caracterul ei la execuţia de unicate sau, în cel mai bun caz, la loturi mici. În această situaţie, capătă o importanţă deosebită aplicarea unor procese tehnologice tip [7] pe genuri de elemente sau de subansamble normalizate. Procesul tehnologic tipizat aplicabil oricărui reper din seria de dimensiuni prevăzute de norme, de exemplu virolă cilindrică sau conică, fund bombat sau cilindru de uscător îşi găseşte continuarea logică în tehnologia de montaj tipizată şi ea, pentru subansamble şi utilaje întregi. Exemplu, în acest sens, îl constituie linia de sudare automată de la uzinele Mao Tze-dun, pe care se execută atît virole individuale cît şi asamblări de mai multe virole, ca şi asamblări de virole cu fundurile lor.

Este interesant de subliniat că în U.R.S.S., în cadrul GLAVHIMMAŞ-ului*) s-a făcut pasul următor introducerii tehnologiei tipizate : s-a trecut la executarea pieselor şi subansamblelor tipizate, de utilaj chimic, pe bază de plan anual. În acest mod, doar operaţiile de asamblare şi montaj se fac la comandă [8].

3. Probleme de organizare

3.1. *Organizarea proiectării.* Pînă acum, utilajele necesare întreprinderilor chimice executate în R.P.R. s-au realizat în cea mai mare măsură pe baza proiectelor IPROCHIM. Doar în faza de început au existat utilaje proiectate de IPI (IPROMET), iar ulterior, aşa cum s-a arătat, cîteva agregate importante au fost proiectate de IPROM.

În această perioadă, paralel cu dezvoltarea industriei chimice, a crescut numărul şi diversitatea problemelor de utilaj, care au fost rezolvate. Esenţial este că în acelaşi timp a crescut exigenţa beneficiarilor faţă de tehnicitatea utilajelor ce le erau destinate, dar a crescut şi exigenţa proiectanţilor faţă de calitatea propriei lor munci. A rezultat o îmbunătăţire continuă a calităţii soluţiilor ca şi a gradului de elaborare a proiectelor.

În atelierele sale de utilaj din Bucureşti şi de la filiale, specializate pe categorii de utilaje, IPROCHIM a mers pînă acum pînă la elaborarea desenelor de execuţie (inclusiv) — spre deosebire de practica U.R.S.S. şi a celorlalte ţări prietene, potrivit căreia desenele de execuţie se întocmesc de uzina care construieşte utilajul. Uzinele noastre nu au avut pînă acum forţele necesare îndeplinirii unei astfel de sarcini, cu tot avantajul evident pe care o asemenea organizare îl oferă — în primul rînd al unei concepţii de execuţie în acord cu posibilităţile şi cu experienţa „locală".

Volumul mare de detalieri ce trebuiau efectuate de institut, în multe cazuri fără o prealabilă cunoaştere a executantului, a îngreuiat şi a scumpit proiectarea. Această situaţie necorespunzătoare este în curs de remediere, proiectarea de detaliu fiind pe cale de a trece în seama birourilor de proiectare ale uzinelor

*) Direcţia generală a construcţiei de utilaj chimic.

constructoare de utilaj chimic. La rîndul lor, atelierele de utilaj ale IPROCHIM-ului vor putea utiliza capacitatea devenită astfel disponibilă pentru adîncirea proiectelor tehnice şi acoperirea unui volum sporit de sarcini.

Trebuie subliniat şi aici că, pînă acum, livrările importante de utilaj chimic din U.R.S.S. şi din celelalte ţări prietene, au permis sectorului chimic să-şi realizeze planul său de investiţii.

3.2. *Probleme privind cercetarea.* Documentele de partid şi de stat cele mai recente pun accent deosebit asupra necesităţii construirii unor utilaje şi instalaţii la cel mai înalt nivel al tehnicii mondiale. In expunerea sa, la plenara din noiembrie 1958 a C.C. al P.M.R., tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej arată: „Avem condiţii ca, în 1959 şi în anii care urmează, să realizăm o îmbunătăţire însemnată a caracteristicilor tehnice la toate maşinile şi utilajele pe care le fabrică industria constructoare de maşini. Aceasta depinde în mare măsură de preocuparea şi de pasiunea pentru tehnica cea mai înaintată a conducătorilor de ministere şi de întreprinderi, a inginerilor, a cercetătorilor din institutele de cercetări şi proiectări".

La plenara recentă a C.C. al P.M.R. din 3—5 decembrie 1959, tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej a accentuat din nou problema, arătînd: „O sarcină principală a conducerii M.I.G., a proiectanţilor şi tehnologilor, a tuturor muncitorilor, inginerilor şi tehnicienilor din această ramură este ridicarea producţiei de maşini şi utilaje la nivelul tehnicii înaintate".

Realizarea unor utilaje, care să satisfacă această cerinţă, fie că este vorba de însuşirea fabricaţiei unor noi tipuri de maşini şi aparate, fie că este vorba de perfecţionarea celor care se fabrică de pe acum, atît sub aspectul funcţional — cel al tehnologului chimist — cît şi sub aspectul constructiv — cel al inginerului mecanic — nu poate fi lăsată exclusiv în seama unităţilor de proiectare. Aportul însemnat pe care institutele de cercetări chimice l-au adus dezvoltării industriei chimice, justifică propunerea de a se înfiinţa o unitate de cercetări în domeniul utilajului chimic. Acestei unităţi ar trebui să i se asigure posibilitatea de a merge — singură sau în cooperare — pînă la execuţia prototipurilor de mărime industrială, inclusiv a mijloacelor aferente de automatizare.

Activitatea unei astfel de unităţi nu se poate concepe decît în cea mai strînsă şi multilaterală legătură cu institutele de cercetări şi de proiectări, cu fabricile chimice şi cu cele constructoare de maşini.

3.3. *Creşterea cadrelor de proiectanţi de utilaj chimic.* Apare necesitatea, ca formarea cadrelor de proiectanţi — ne referim numai la cele cu pregătire tehnică superioară — să fie reglementată.

In ceea ce priveşte proveniența acestor proiectanţi, ea poate fi variată. Credem că se pot deosebi trei categorii:

1) Absolvenţii Secţiei de Utilaj Chimic a Facultăţii de Mecanică a Institutului Politehnic Bucureşti.

2) Absolvenţii celorlalte secţii ale Facultăţilor de Mecanică.

3) Absolvenţii Facultăţilor de Chimie Industrială, cu specială aplicaţie pentru acest fel de activitate.

Prima categorie de ingineri trebuie îndrumată, credem, în mare majoritate spre proiectare, în anii care urmează — bineînţeles după efectuarea celor trei ani de stagiu. Este esenţial ca tocmai aceşti ani de stagiu să fie bine utilizaţi. Ei ar trebui petrecuţi, în cazul de faţă, în fabrica chimică, parte în secţia de fabricaţie, parte în cadrul sectorului mecanicului şef. În munca de proiectare — ca şi în munca de cercetare în sensul propunerilor de la punctul 3.2. — se va intra numai după încheierea stagiului şi numai pe bază de concurs. Aceasta este valabil pentru toate categoriile de ingineri.

În condiţiile legiferării concursului, apare posibilă o micşorare a duratei stagiului, de exemplu de la 3 ani la $1^1/_2$ an, în cazul reuşitei la concurs.

A doua categorie ar urma să se formeze în atelierele de fabricaţie ale uzinelor constructoare de utilaj chimic.

A treia categorie, cea a inginerilor chimişti, ar trebui să efectueze stagiaratul în secţia de fabricaţie chimică (trei ani), apoi aproximativ doi ani în munca de cercetare tehnologică (laborator de cercetări din fabrică sau din institut), înainte de a se prezenta la concurs.

Nevoia asigurării sectoarelor de care ne ocupăm, cu cadre bine calificate, impune organizarea unui flux continuu, de la absolvirea facultăţii şi pînă la încadrarea în proiectare. Aceasta cere din partea serviciilor de resort din fabrici, M.I.G. şi M.I.P.C. o activitate perseverentă, răbdătoare, de îndrumare a tinerilor ingineri, care intră în producţie; de asemenea, impune colaborarea strînsă, continuă a acestor servicii între ele.

*

Sarcini noi şi importante stau în faţa industriei noastre constructoare de maşini, în ceea ce priveşte fabricaţia de utilaj chimic. Numeroasele şi variatele ei realizări de pînă acum îndreptăţesc afirmaţia că există suficiente posibilităţi pentru rezolvarea lor în cele mai bune condiţii, prin colaborare rodnică între toţi factorii interesaţi.

BIBLIOGRAFIE

1. Florescu M., Dezvoltarea industriei noastre chimice în cei 15 ani de la eliberare. Rev. Chim., 10, nr. 8, p. 435—441, 1959.
2. Nikolaev B. V., Nomenclatura utilajului chimic, în vederea specializării fabricilor constructoare de mașini. Himiceskom Mașinostroenie, nr. 1, p. 5—7, 1959.
3. * * *, Scînteia, nr. 4525 din 17 mai 1959.
4. Rodenacker W,. A proiecta pe baza proprietăților materialelor, V. D. I.-Z. 100, nr. 34, p. 1605—1613, 1958.
5. Pîrșcoveanu-Apostolide A., Reducerea prețului de cost în industria chimică, prin utilizarea chimiei analitice în controlul statistic al calității. Rev. Chim., 9, nr. 12, p. 673—679, 1958.
6. Salamatov I. I. ș.a., Principiile și metodica de normalizare și unificare în construcțiile de mașini pentru industria chimică. Standardizația, nr. 3, 1954.
7. Gokun V. B., Bazele tehnologice ale proiectării în industria constructoare de mașini. Editura Tehnică, 1958 (traducere din l. rusă).
8. Salamatov I. I. și Suliko I. V., Scurtarea duratei de execuție pe baza tipizării. Standardizația, nr. 6, 1955.

INFLUENȚA CONDIȚIILOR TEHNOLOGICE DE EXPLOATARE ASUPRA CONSTRUCȚIEI UTILAJULUI CHIMIC ȘI PRINCIPALELE TENDINȚE DE DEZVOLTARE A UTILAJULUI ÎN TEHNOLOGIA CHIMICĂ MODERNĂ*)

Prof. dr. ing. Em. Bratu

În cadrul consfătuirii ASIT cu tema „Mașini și utilaje pentru industria chimică", ingineri mecanici și ingineri chimiști s-au întîlnit pentru prima dată la noi în țară, ca să discute problemele generale ale utilajului necesar industriei chimice.

Prin aceasta, se recunoaște faptul că atingerea obiectivelor din planul vast de construcție a utilajului chimic, necesar înfăptuirii marelui plan de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră, inițiat de Partidul Muncitoresc Romîn, este condiționată de colaborarea strînsă și de înțelegerea reciprocă între inginerii de aceste două specialități.

Ne adresăm, în special, inginerilor mecanici care lucrează pentru industria chimică și vom încerca să arătăm — prin cîteva aprecieri generale și prin cîteva exemple — unele aspecte ale industriei chimice, în legătură cu utilajul necesar și ale colaborării lor cu inginerii chimiști.

Ar fi greșit să se considere că, în construcția utilajului inginerii chimiști au rolul de beneficiar și că sarcina lor s-ar mărgini la arătarea nevoilor și pretențiilor.

Ar fi, de asemenea, greșit să se creadă că inginerii mecanici au numai rolul de executanți și că sarcina lor s-ar limita la realizarea cererilor chimiștilor.

Există părerea că inginerii mecanici și chimiștii au concepții tehnice principial deosebite. S-a spus despre chimiști că gîndesc numai în reacții chimice. S-a spus despre inginerii mecanici că gîndesc numai în construcții de mașini, ignorînd sau considerînd inabordabile și fără importanță implicațiile chimice și fizico-chimice ale utilajului proiectat.

Nu această concepție rigidă și distantă este cea care generează uriașa industrie chimică modernă, ci concepția de colaborare dintre cele două specialități, întărită cu ajutorul multor alte specialități tehnice.

Uneori — rar — cele două specialități principale sînt întrunite în aceeași persoană, fie prin pregătire succesivă, completă, într-o facultate de mecanică și apoi într-o facultate de chimie, fie însușind a doua specialitate prin pregătire în cadrul activității profesionale.

Un exemplu clasic din care se vede importanța aportului celor două specialități este sinteza amoniacului:

La sfîrșitul secolului al XIX-lea, după numeroase încercări experimentale, sinteza amoniacului direct din elemente — adică plecînd de la hidrogen și azot — era considerată ca definitiv eșuată.

Ceva mai tîrziu — în 1904 — s-a putut însă dovedi că dacă se trece azot și hidrogen printr-un tub încălzit conținînd sîrmă de fier, se formează urme de amoniac.

Între 1904 și 1910, fizico-chimiștii au demonstrat teoretic nu numai posibilitatea formării amoniacului, dar și influența condițiilor de lucru — temperatură, presiune, concentrații inițiale, viteze — iar chimiștii au confirmat exactitatea acestor prevederi și, după foarte multe încercări, au găsit și catalizatorii adecvați. S-a cercetat în acest timp efectul catalitic al unui număr imens de substanțe, efectul favorabil al unor adaosuri, efectul supraadditiv al catalizatorilor micști și otrăvirea catalizatorilor de către unele impurități din amestecul gazos.

*) Referat prezentat la Consfătuirea ASIT cu tema: *„Mașini și utilaje pentru industria chimică".*

Dar, cu toate că din punct de vedere teoretic și experimental reacția era bine stăpînită, nu se putea vorbi de un procedeu industrial.

Procedeul de laborator constă din trecerea unui amestec bine dozat de azot și hidrogen, comprimat la 300—350 at și încălzit la 500°C, printr-un strat de catalizator.

Se formau cîteva procente de amoniac, care după condensare, era captat : restul gazului nereacționat era recirculat prin reactor după completare cu gaze proaspete.

A fost nevoie de munca perseverentă timp de șase ani (1910—1916) a unui numeros colectiv de chimiști și ingineri mecanici pentru a transpune acest procedeu, aparent simplu și bine pus la punct, într-un procedeu industrial de mare producție.

Trebuiau soluționate greutăți enorme, neîntîlnite pînă atunci ; producerea azotului și hidrogenului, comprimarea pînă la 300—350 at (presiune considerată atunci foarte mare), purificarea gazului pînă la urme de impurități (oxid de carbon 0,02%), schimbul și economia de căldură, recircularea gazelor. Dar cea mai mare greutate, care părea de neînlăturat, era decarburarea oțelului din pereții reactorului de către hidrogenul cald și sub presiune, cu formare de metan. Problema a fost rezolvată separînd cele două funcțiuni ale peretelui reactorului : etanșarea și rezistența.

Rolul peretelui a fost limitat numai la asigurarea rezistenței la presiunea de 350 at și, spre a fi ferit de acțiunea dăunătoare a hidrogenului cald și sub presiune, peretele a fost prevăzut cu numeroase găuri pentru degajarea hidrogenului care, altfel, ar fi difuzat prin grosimea peretelui de oțel, cu urmările menționate. Etanșarea reactorului era asigurată de un cilindru coaxial, relativ subțire, din oțel special, rezistent la influența hidrogenului cald. Pentru siguranță, un curent de azot îndepărtează continuu hidrogenul din vecinătatea acestui cilindru interior.

În urma acestor perfecționări, au fost construite reactoare cu diametrul exterior de 1 100 mm și înălțimea de 12 m; grosimea peretelui era da 120 mm iar greutatea reactorului, fără umplutura de catalizator — era de 60 t. Cu puține și neesențiale îmbunătățiri, aceste reactoare sînt și astăzi — după mai mult de 40 de ani de progres rapid — folosite pentru sinteza amoniacului în uzinele din toată lumea.

*

Începînd din al treilea deceniu al secolului nostru a apărut o nouă orientare a pregătirii și activității celor care aveau să ridice industria chimică pe culmile actuale. Sub denumiri diferite : Chemical Engineering, Process Engineering, Verfahrenstechnik, Génie Chimique, s-a dezvoltat o știință nouă, care deși are la bază principiile și metodele fizicii, chimiei, chimiei-fizice și mecanicii, reprezintă concepția nouă, de a privi tehnologia chimică din punctul de vedere al operațiilor și proceselor unitare.

Această disciplină și activitate se preocupă nu de fabricații întregi, ca tehnologia chimică clasică, ci de operațiile și procesele individuale, unitare, fizice și chimice, care alcătuiesc fabricațiile industriei chimice, după ce s-a constatat că foarte numeroasele fabricații chimice sînt, în cea mai mare parte a lor, combinații ale unui număr relativ mic de operații și procese unitare. Cercetarea teoretică și practică a operațiilor și proceselor unitare, sub forma studiului principiilor fizico-chimice de bază, a experimentării de laborator, a considerațiilor teoretice în scopul găsirii formulelor pentru calculul tehnologic și a considerațiilor practice de aplicație în diferite variante, toate concretizate în utilajele construite și în metodele de a le folosi, formează obiectul și metoda acestei activități.

În conformitate cu acest mod de a înțelege ingineria chimică, dacă chimistul gîndește în reacții chimice, dacă inginerul mecanic gîndește în construcții de mașini, inginerul chimist gîndește în operații.

Această concepție asupra tehnologiei a fost și este foarte rodnică; ea folosește atît elementele științifice, cît și cele tehnologice pentru trecerea de la rezultatele de laborator la procedeele industriale.

Se pare că și această concepție este pe cale să fie înlocuită cu o alta, care ar corespunde mai bine complexității actuale a industriei chimice.

După concepția arătată anterior, inginerul care crează industria chimică trebuie să știe prea multe discipline pentru a le putea ști destul de bine, ca să le aplice practic și cu eficacitatea economică maximă. Un astfel de inginer ar trebui să cunoască matematici superioare, fizică, chimie, chimie fizică, tehnologie chimică, desen industrial, organe de mașini, metalurgie fizică, tehnologie mecanică, termotehnică.

Cu dezvoltarea rapidă a tuturor acestor științe nu se mai poate aștepta ca un om să le cuprindă destul de adînc pentru a le aplica cu folos. Dar, ceea ce nu poate face un om, poate face un colectiv.

Simplificînd lucrările și considerînd că disciplinile principale care concură la rezolvarea industriei chimice sînt chimia fizică, ingineria mecanică și științele economice, s-ar putea imagina aceste patru discipline reprezentate în vîrfurile unui tetraedru; orice punct din interiorul tetraedrului corespunde unui anumit dozaj al celor patru discipline.

În funcție de aptitudinile personale, de pregătirea în și după școală, de sarcinile locului de muncă, fiecare tehnician care lucrează

Tabela 1

UTILAJUL CHIMIC ŞI CONDIŢIILE DE EXPLOATARE

Grupa	Subdiviziuni	Utilaje	Condiţii: mecanice	presiune	dinamice	termice	granulometrice	chimice	cinetică chimică	securitate	economice
Depozitare	Gaze: presiune atmosferică	gazometre	x	x		x		x		x	x
	Gaze: presiune înaltă	gezometre sferice, butelii	x	x		x		x		x	x
	Gaze: gaze lichefiate	gazometre sferice, butelii	x	x		x		x		x	x
	Lichide	rezervoare, cisterne	x	x		x		x		x	x
	Solide	silozuri, depozite	x	x		x	x	x		x	x
Transport	Gaze	conducte, ventilatoare, suflante, compresoare	x	x	x	x		x		x	x
	Lichide	conducte, canale, pompe	x	x	x	x		x		x	x
	Solide: transport discontinuu	vagonete, funiculare, ascensoare etc.	x				x	x		x	x
	Solide: transport continuu	elevatoare, benzi transport pneumatic	x	x	x		x	x		x	x
Condiţionare	Debit	ventile, dozatoare	x	x	x	x	x	x		x	x
	Presiune: supraatmosferică	compresoare, turbocompresoare, suflante, injectoare, pompe	x	x	x	x		x		x	x
	Presiune: subatmosferică	pompe de vid, ejectoare	x	x	x			x		x	x
	Temperatură: încălzire	schimbătoare de căldură (recuperatoare, regenatoare), fierbătoare, cuptoare	x	x	x	x		x		x	x
	Temperatură: răcire	schimbătoare de căldură, turnuri de răcire, instalaţii frigorifere, condensatoare	x	x	x	x		x		x	x
	Granulometrie: mărunţire	concasoare, mori, mori coloidale	x		x		x	x		x	x
	Granulometrie: clasare	ciururi, site, separatoare pneumatice	x	x	x		x	x		x	x
	Granulometrie: aglomerare	granulatoare	x				x	x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme eterogene: gaz-lichid	separatoare de picături, filtre electrice	x		x	x		x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme eterogene: gaz-solid	aparate de sedimentare, filtre electrice, filtre cu saci, scrubere, cicloane s. a.	x		x		x	x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme eterogene: lichid-lichid	centrifugi	x		x			x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme eterogene: lichid-lichid	decantoare, îngroşătoare, clarificatoare, filtre centrifugi, uscătoare	x		x		x	x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme eterogene: solid-solid	aparate de flotaţie, elutriatoare, sortatoare-pneumatice	x		x		x	x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme omogene: gaz-gaz	aparate de difuziune, absorbere, adsorbere	x		x	x		x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme omogene: soluţii lichid-lichid	extractoare, coloane de rectificare	x	x	x	x		x		x	x
	Concentraţie: separare, sisteme omogene: soluţii lichid-solid	evaporatoare, distilatoare, uscătoare, cristalizoare	x	x	x	x		x		x	x
	Concentraţie: compunere: gaz-gaz	ventilatoare, injectoare, agitatoare	x	x	x			x		x	x
	Concentraţie: compunere: gaz-lichid	injectoare, pulverizatoare, absorbere	x	x	x	x		x		x	x
	Concentraţie: compunere: gaz-solid	pulverizatoare, aparate pneumatice	x	x	x		x	x		x	x
	Concentraţie: compunere: lichid-lichid	agitatoare	x		x	x		x		x	x
	Concentraţie: compunere: lichid-solid	agitatoare, malaxoare	x		x	x	x	x		x	x
	Concentraţie: compunere: solid-solid	amestecătoare, valţuri, prese, granulatoare	x		x		x	x		x	x
Reacţie	Temperatură	cuptoare	x		x	x	x	x	x	x	x
	Presiune	autoclave	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Contact	reactoare catalitice, strat fix, strat mobil, strat fluidizat	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Control şi automatizare	Măsură şi control: mărimi măsurate: presiune	manometre, piersometre, manometre diferenţiale									
	Măsură şi control: mărimi măsurate: temperatură	termometre, pirometre, cuple electrice									
	Măsură şi control: mărimi măsurate: debit, cantităţi	duze, diafragme, tuburi pitot, venturi, rotametre, contoare, cintare									
	Măsură şi control: mărimi măsurate: nivel	tuburi de nivel, plutitoare									
	Măsură şi control: mărimi măsurate: alte mărimi	*p*H-metre, analizoare de gaze s. a.									
	Reglare şi automatizare: funcţionare	indicatoare, înregistratoare, semnalizatoare, indicatoare la distanţă									
	Reglare şi automatizare: elemente sensibile	duze, membrane, cuple electrice ş. a.									
	Reglare şi automatizare: amplificare electrică	amplificatoare şi relee electronice, magnetice, electrotermice, fotoelectrice									
	Reglare şi automatizare: amplificare neelectrică	amplificatoare şi relee mecanice, hidraulice, pneumatice									
	Reglare şi automatizare: acţionare electrică	servomotoare									
	Reglare şi automatizare: acţionare neelectrică	aparate de acţionare mecanice, hidraulice, pneumatice									
	Reglare şi automatizare: execuţie	ventile, reostate									

pentru industria chimică se situează într-un anumit punct din interiorul tetraedrului, cu un anumit dozaj al celor patru discipline. Rezultă astfel un colectiv numeros care cuprinde: cercetători teoreticieni, cercetători de laborator, cercetători pentru instalațiile pilot și semiindustriale, proiectanți tehnologi, proiectanți mecanici, mecanici constructori și montori, economiști, planificatori etc.

Pentru ca această grupare de specialiști să formeze cu adevărat un colectiv, cu elementele bine sudate, este necesar ca, pe lîngă cunoașterea în adîncime a propriei specialități, fiecare membru al colectivului să nu fie străin de specialitățile celorlalți tovarăși din colectiv sau, cel puțin, să cunoască destul de bine specialitățile corespunzătoare grupului care execută faza precedentă de la care el primește lucrările și, de asemenea, cele corespunzătoare grupului care execută faza următoare și căruia el îi predă lucrările pentru continuare.

În Institutele Politehnice din București, Iași și Timișoara — Facultățile de Chimie Industrială pregătesc ingineri chimiști cu cunoștințe adînci de chimie și chimie fizică și cunoștințe generale de mecanică și științe economice.

În anul 1954 s-a creat în cadrul Facultății de Mecanică din Institutul Politehnic București, o secție de Utilaj chimic cu scopul de a pregăti specialiști mecanici pentru proiectarea, construcția și întreținerea utilajului chimic. Absolvenții secției posedă cunoștințe aprofundate de inginerie mecanică, cunoștințe economice și oarecare cunoștințe de tehnologie chimică. Se poate afirma chiar acum — după 4 serii de absolvenți — că această secție corespunde unei nevoi reale a industriei chimice și are un profil bine justificat.

În ultimul timp s-a modificat învățămîntul specialiștilor economiști pentru industria chimică. Acum, acești specialiști sînt pregătiți în învățămîntul post-universitar, după ce au absolvit Facultatea de Chimie Industrială și după ce au funcționat un număr de ani ca ingineri în uzină. Ei vor fi specialiști în științele economice și vor avea cunoștințe destul de adînci de inginerie chimică.

Diferitele orientări ulterioare ale absolvenților din Institutele Politehnice — după aptitudini și sarcini — stabilesc pentru fiecare inginer o specializare proprie cu un dozaj diferit al celor patru specialități „primare".

Se poate discuta mult dacă numărul și pregătirea acestor trei tipuri de ingineri sînt cele mai potrivite. Nu acesta este însă scopul acestui referat. Am voit numai să arătăm orientarea învățămîntului în direcția creării unor specialități mixte, de cea mai mare utilitate pentru industrie și să argumentăm prin aceasta, necesitatea colaborării strînse între inginerii de diferite specialități.

Condițiile de exploatare — soluții constructive

Construcția unui aparat chimic nu este un scop în sine ci realizarea unui mijloc de producție prin care unul sau mai multe materiale — în una sau mai multe faze fizice — sînt aduse în condiții mecanice, dinamice, termice, granulometrice, chimice și cinetice, bine stabilite, pentru efectuarea unei operații mecanice, fizice, chimice sau combinate din procesul tehnologic al unei fabricații chimice, în condiții economice optime.

Condițiile de exploatare ale unui aparat chimic impun, în majoritatea cazurilor, soluții constructive specifice, neobișnuite în construcția mașinilor de uz general.

În tabelele 1 și 2 am încercat să prezentăm o sistematizare a utilajului chimic și a condițiilor la care el trebuie să răspundă.

Tabela 2

CONDIȚII DE EXPLOATARE

Condiții mecanice	Solicitări mecanice, inclusiv eroziune Rotații, oscilații, vibrații.
Condiții dinamice	Viteze și debite ale fluidelor Contact intim între faze, suprafața de contact Regim turbulent Evitarea sau favorizarea depunerilor
Condiții de presiune	Presiuni de regim, de probă, de explozie Etanșare Diminuarea pierderilor de presiune
Condiții termice	Temperaturi Cîmp de temperatură, gradienți de temperatură Regim de temperatură (variație în timp) Izolație termică
Condiții granulometrice	Mărime maximă și minimă Distribuția granulometrică Suprafață specifică Forma granulelor, factor de formă
Condiții chimice	Reactanți, produse, catalizatori Concentrație, impurități Agresivitate chimică (coroziune)
Condiții cinetice	Viteza de reacție Timp de contact Conversie, randamente
Condiții de securitate	Protecția muncii Tehnica securității
Condiții economice	Investiții, întreținere, reparații Consumuri specifice, materii prime, utilități Manoperă Preț de cost

Vom completa aceste tabele prin cîteva exemple :

1. *Multe din utilajele folosite în industria chimică sînt aparate statice.* Există însă și multe mașini a căror funcționare se bazează pe efectele unor organe mobile, cu mișcări de

la cele mai lente (filtre rotative, decantoare circulare, cuptoare și uscătoare rotative) cu o rotație în cîteva minute, pînă la cele mai rapide cu zeci de mii de rotații pe minut. Citățm centrifugile industriale cu peste 10 000 rot/min și cele de laborator cu peste 40 000 rot/min ; s-au construit ultracentrifugi pentru scopuri speciale, funcționînd în atmosferă de hidrogen, pe lagăre pneumatice, care ating turații de 1 000 000 rot/min.

Tot cu turații foarte mari se rotesc discurile atomizoarelor și rotoarele morilor coloidale.

Între utilajele cu elemente mobile mai menționăm : sitele oscilante, sitele și morile vibratoare, coloanele de extracție și de absorbție cu pulsații și cu talere rotative.

2. *Un mare număr de operații și procese din industria chimică — amestecare, rectificare, absorbție, adsorbție, extracție, reacții chimice ș.a. — se bazează pe contactul dintre mai multe substanțe sau mai multe faze,* realizat prin amestecare, barbotare, pulverizare, străbaterea unor straturi de umplutură inertă, reactivă sau catalizatoare, în strat fix, mobil sau fluidizat. Citățm contactul scurt — de 1/10 000 dintr-o secundă — între gazele reactante și plasa de platină la obținerea oxizilor de azot prin arderea amoniacului cu aer, pentru fabricarea acidului azotic.

3. *Tehnologia chimică folosește un domeniu vast de presiune:* de la vid înaintat de 10^{-5} mm col Hg (de exemplu în distilarea moleculară și uscarea în vid înaintat) pînă la presiuni foarte înalte (1 000 at în sinteza amoniacului, 2 000 at în fabricarea polietilenei) ; pentru cercetările de laborator, domeniul presiunilor este încă mai larg, întinzîndu-se între 10^{-9} mm col Hg și 100 000 at pentru sinteza experimentală a diamantului. Autoclave cu presetupe speciale, autoclave cu agitare interioară — fără presetupe, pompe cu acționare hidraulică servesc pentru operațiile la presiuni ridicate.

4. *Temperatura și condițiile de temperatură sînt mijloace eficace de acționare în industria chimică.* Căldura modifică constantele fizice și starea fizică a substanțelor, schimbă echilibrul dintre faze și echilibrul de reacție, accelerează reacțiile chimice.

Temperaturi între aproape zero absolut și peste zece mii de grade își găsesc aplicații în industria și cercetarea chimică.

Prin condiții de temperatură se înțelege nu numai temperatura (medie) a volumului principal de substanță, ci și cîmpul de temperatură, adică repartizarea temperaturilor în masa încălzită și variația lor în timp.

Menținerea temperaturii — în timp și în spațiu — la valori constante sau variația ei după o anumită lege prestabilită este deseori impusă de procesele tehnologice ale industriei chimice. Abateri ale temperaturii cu cîteva grade pot duce la scăderi importante de randamente prin favorizarea unor reacții nedorite.

Uniformitatea temperaturii în spațiul de reacție este unul din avantajele stratului fluidizat și una din explicațiile numeroaselor sale aplicații. Chiar în marile reactoare cu strat fluidizat de diametre pînă la 15 m și cu adîncimi de strat pînă la 12 m se reușește ca diferențele de temperatură în diferitele puncte ale stratului să fie de numai cîteva grade.

Unele reacții exoterme se ambalează ușor și devin explozive dacă spațiul de reacție nu este suficient răcit (acetilenă prin ardere incompletă, anhidridă ftalică prin oxidarea naftalinei).

Soluțiile pentru prevenirea scăderii randamentului din această cauză și a exploziilor sînt : recircularea unuia dintre reactanți, exces de reactant, reactoare tubulare cu răcire intensă, răcirea intermediară a reactanților, automatizarea instalației.

Tot în legătură cu condițiile de temperatură se pot considera și măsurile pentru prevenirea exploziilor la unele procese tehnologice unde se lucrează în apropierea limitei de explozie.

5. *Mașinile de mărunțire consumă foarte multă energie ;* randamentul lor raportat la energia necesară pentru învingerea forțelor de adeziune este de numai 1‰—1%. Consumul mare de energie și uzura mașinii impun alegerea judicioasă a tipului de moară și a instalației de măcinare și precizarea condițiilor de mărunțire.

Condițiile granulometrice nu înseamnă numai fixarea uneia sau ambelor limite ale domeniului granulometric, ci de multe ori este importantă întreaga repartizare granulometrică a amestecului polidispers și chiar forma granulelor.

Repartizarea granulometrică determină unele proprietăți, de primă importanță pentru fazele următoare de fabricație sau pentru destinația produselor finite ; greutatea specifică în vrac (în legătură cu transportul materialelor), viteza de dizolvare, capacitatea de adsorbție, puterea de acoperire (pentru pigmenți), rezistența produselor (pentru ciment), eficacitatea produsului (pentru insecticide) sînt influențate de granulometria materialelor.

6. *Chimia cunoaște peste un milion de substanțe ;* industria chimică produce aproximativ 20 000 de produse diferite. Pentru fiecare din aceste produse există unul sau mai multe procedee tehnologice, cu numeroase faze de fabricație. Fiecare substanță și amestec are proprietăți fizice și chimice specifice, de care constructorul de utilaj trebuie să țină seamă, în condițiile fiecărei faze de fabricație.

Eventualele formări de spumă, de precipitate, depuneri şi cruste, dar mai cu seamă puterea de eroziune şi agresivitate chimică, influenţează construcţia utilajelor chimice.

Coroziunea este efectul oricărei neomogenităţi şi deosebiri ale factorilor care intervin atunci cînd un metal este în contact cu o soluţie ; aceste variaţii ale factorilor pot fi : diferenţe de temperatură, de presiune, de aerare, de viteză, de concentraţie şi compoziţie ale soluţiei, de compoziţie şi impurităţi ale metalului, de prelucrarea mecanică a metalului sau de tratamentul termic.

Ca orice clasificare şi cele prezentate aici simplifică mult atît tipurile utilajelor, cît şi condiţiile în care ele lucrează ; nu au fost ţinute în seamă decît utilajele şi condiţiile principale de lucru, nu rezultă interdependenţa acestor condiţii şi nici dificultăţile care apar datorită prezenţei lor simultane, de cele mai multe ori cu efecte contradictorii ; nu au fost ţinute în seamă unele mijloace de lucru importante, ca energia electrică, energia sonică şi radiaţiile.

Tendinţele de dezvoltare a industriei chimice

Din considerarea dezvoltării industriei chimice în ultimele decenii, se pot deduce, prin extrapolare, unele tendinţe ale dezvoltării viitoare. Dintre acestea enumerăm pe cele care privesc şi dezvoltarea utilajului chimic.

1. O primă tendinţă este creşterea mărimii şi complexităţii unităţilor industriei chimice, de la ateliere şi laboratoare, fabrici şi uzine, la combinate şi giganţi industriali.

Această tendinţă care se observă în toate ramurile productive este, îndeosebi, proprie industriei chimice. Una dintre caracteristicile industriei chimice este dezvoltarea sa arborescentă : ramurile existente devin din ce în ce mai puternice şi generează noi ramuri care şi ele cresc şi se ramifică la rîndul lor. Majoritatea produselor industriei chimice devin materii prime pentru alte fabricaţii.

Noile uzine şi combinate sînt unităţi integrate cu utilizarea produselor secundare şi a deşeurilor, inclusiv a deşeurilor de energie.

Pentru constructorii de utilaj chimic, această tendinţă a dezvoltării industriei chimice implică utilaje cu capacitate de producţie din ce în ce mai mare, încadrarea şi coordonarea lor în ansamblul general al complexului industrial.

2. O a doua tendinţă este înlocuirea operaţiilor şi proceselor tehnologice intermitente, în şarje, cu operaţii şi procese tehnologice continue, în regim staţionar de mare productivitate, mai uşor de supravegheat şi automatizat, dînd produse de calitate constantă şi superioară.

3. O altă tendinţă este mărirea eficienţei şi randamentelor prin elaborarea unor variante tehnologice noi, caracterizate prin intensificarea indicilor de exploatare şi prin perfecţionarea utilajului. În timpul din urmă au fost realizate îmbunătăţiri importante prin ridicarea presiunii de lucru la unele procedee clasice : sinteza acidului azotic din bioxid de azot la 2 at, obţinerea acetilenei prin cracarea metanului între 3 şi 6 at, obţinerea gazului de sinteză din metan la 15 at.

4. A patra tendinţă este intensificarea supravegherii fabricaţiei în toate fazele ei, prin controlul analitic — manual şi automat — al materiei prime semifabricatelor şi produselor şi prin măsurarea şi înregistrarea parametrilor care definesc condiţiile principale de lucru.

Comenzile automate impulsionate de abaterile parametrilor de la valorile prestabilite tind către automatizarea integrală a proceselor tehnologice, incluzînd şi modificarea valorilor unor parametri în funcţie de calitatea materiei prime sau a unor factori exteriori.

5. O tendinţă importantă în elaborarea proceselor tehnologice şi în construcţia utilajului este extinderea şi adîncirea cercetării teoretice şi experimentale, în laboratoare şi în staţii pilot.

Dimensiunile bazate pe rutină şi pe „bunul simţ tehnic" al constructorilor fac loc celor rezultate din cercetări fizice şi fizico-chimice. Fiecare detaliu constructiv va fi supus unei analize ştiinţifice amănunţite.

Un aspect remarcabil este introducerea cercetării cu maşini analogice de calcul, care tind să înlocuiască unele experimentări de laborator sau pilot prin calculul automat al maşinilor.

Maşinile de calcul mecanice şi electronice vor aduce servicii din ce în ce mai mari proiectanţilor ; de pe acum, calculul automat se aplică la proiectarea schimbătoarelor de căldură şi a coloanelor de rectificare.

6. O consecinţă a tendinţei de intensificare a producţiei utilajului este trecerea de la aparatul static la maşină, la maşini din ce în ce mai rapide, la folosirea pulsaţiilor şi vibraţiilor.

Filtrele statice sînt înlocuite cu filtre rotative şi cu centrifuge din ce în ce mai rapide. Apar coloane de absorbţie, extracţie şi rectificare cu elemente rotative şi cu pulsaţii. Stratul fluidizat înlocuieşte stratul fix. Noi procedee (termofor, hipersorbţie, distilare adsorbtivă) lucrează cu agenţi termici solizi sau cu adsorbanţi în circulaţie.

7. Toate aceste tendinţe au la bază — ca o condiţie şi o necesitate — ridicarea calificării oamenilor muncii care, în cercetare,

proiectare, construcţie şi fabricaţie servesc industria chimică.

Dacă în trecut aproape întreaga responsabilitate a fabricaţiei revenea unor maiştri, foarte destoinici, dar rutinieri şi refractari introducerii noului în orice formă, azi toate categoriile de muncitori colaborează la succesele industriei chimice ; ele se conving de binefacerile tehnicii noi şi, în consecinţă, caută să-şi ridice calificarea. Raportul dintre numărul cadrelor de înaltă calificare şi numărul muncitorilor necalificaţi este în continuă creştere.

Constructorii vor putea îndrăzni să execute utilaje delicate şi complicate pentru că ele vor ajunge în mîini care vor şti să le folosească şi să le îngrijească.

Rolul industriei chimice se lărgeşte necontenit, atît ca producătoare de bunuri pentru consumul direct, cît şi ca producătoare de materiale necesare în dezvoltarea altor sectoare industriale şi a agriculturii. Nu este o exagerare cînd se afirmă că „chimia catalizează industria" şi s-ar putea dovedi că „chimia catalizează economia naţională".

Noi am dori să rezulte din acest referat rolul important al industriei chimice, complexitatea problemelor legate de construcţia utilajului chimic modern şi necesitatea colaborării strînse între mai multe specialităţi tehnice şi, în primul rînd între inginerii chimişti şi inginerii mecanici.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

DESPRE DERIVAŢII ACIDULUI *p*-AMINOSALICILIC

(Pas)
Chim. Gh. Balica

În U.R.S.S. cercetătorii Golumbik şi Sciuchina au publicat în anul 1952 o notă referitoare la noi derivaţi ai esterului metilic sau etilic ai pas-ului, obţinuţi prin acţiunea formaldehidei sau a fosgenului asupra esterilor respectivi.

În ţara noastră, cercetătorii care au întreprins studii experimentale în sinteza derivaţilor pas-ului sînt : St. Secăreanu şi colaboratorii, C. V. Gheorghiu şi colaboratorii şi C. Anghel de la catedra de chimie organică Cluj.

St. Secăreanu şi colaboratorii au obţinut esterii etilic şi benzilic ai pas-ului cu randamente de 55—60% din teorie. Cercetătoarea C. Anghel a reluat metoda clasică de esterificare folosind acid sulfuric concentrat ca agent de esterificare. După C. Anghel, esterul etilic al pas-ului se obţine după metoda menţionată cu un randament maxim de 33% din teorie. C. Anghel a studiat sistematic şi alţi agenţi de esterificare : $SOCl_2$ şi BF_3 dar şi în acest caz, randamentele în ester au fost foarte mici (10—25% din teorie).

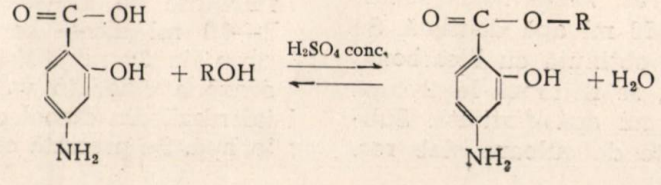
Se pare că esterul, în cazul acidului *p*-aminosalicilic se obţine cu randamente relativ scăzute datorită unui fenomen „steric" al funcţiunii —OH din orto, faţă de funcţiunea —COOH. Acest aşa-zis impediment steric a fost sezisat în lucrările sale de către St. Secăreanu şi colaboratorii în 1954.

În lucrarea de faţă, autorul a reluat metoda clasică de esterificare a pas-ului. Prin modificarea a numeroşi parametri ai reacţiei (temperatură, timp de încălzire, proporţii de amestec etc.) şi după numeroase încercări experimentale a reuşit să obţină ester etilic cu un randament brut de 72% din teorie şi ester metilic cu un randament brut de 80% din teorie.

S-a sintetizat hidrazida acidului *p*-aminosalicilic pornind de la ambii esteri. Hidrazida după recristalizare din apă se obţine cu un randament de 82% din teorie.

De la hidrazida acidului *p*-aminosalicilic s-au obţinut hidrazone, prin condensarea cu substanţe care au funcţiunea carbonil în moleculă, în mediu alcoolic.

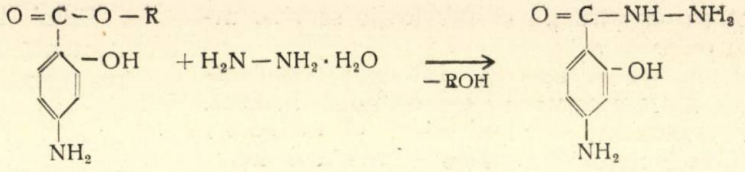
Reacţiile chimice care au loc la obţinerea hidrazidei şi hidrazonelor prin condensare sînt următoarele :



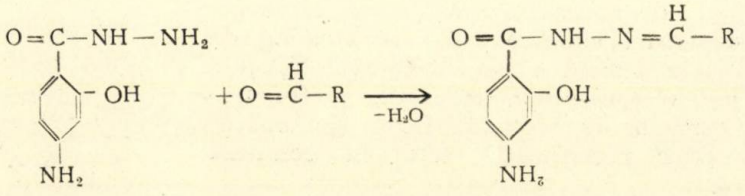
PARTEA EXPERIMENTALĂ

Esterul etilic al pas-ului

Se dizolvă la cald 5 g pas (p.t. 143—145°C) în 55 ml alcool absolut. Se adaugă 13,5 ml acid sulfuric concentrat (d = 1,84) şi se refluxează 9 ore pe baia de apă şi 3 ore pe sită. Se lasă în repaos timp de 12 ore la temperatura camerei şi se distilă alcoolul care nu a intrat în reacţie.



II.



III.

Soluţia rămasă după distilarea alcoolului se aduce într-un pahar, se adaugă apă şi se neutralizează cu bicromat de sodiu pînă cînd nu se mai produce efervescenţă. Soluţia se extrage cu eter etilic într-o pîlnie de separare, pînă cînd stratul eteric nu se mai colorează. Produsul rămas după distilarea eterului se recristalizează din apă, potrivit indicaţiilor din literatura de specialitate. Deoarece prin recristalizare din apă se pierde foarte multă substanţă, pentru purificarea esterului etilic al pas-ului s-a experimentat o altă metodă : se dizolvă esterul la cald în benzen anhidru şi se transformă în clorhidrat cu acid clorhidric gazos uscat. Clorhidratul obţinut se dizolvă în 200 ml de apă fierbinte şi se descompune cu bicarbonat sau acetat de sodiu. Randamentul calculat este de 72,8% din cel teoretic, raportat la substanţa brută. Punct de topire 114—114,5°C.

Esterul metilic al pas-ului

Se dizolvă 6 g de acid *p*-aminosalicilic (p.t. 143—145°C) în 160—180 ml alcool metilic, la cald. Balonul se răceşte cu apă şi se toarnă în şuviţă subţire 10 ml acid sulfuric concentrat. Adăugarea acidului sulfuric se face cu foarte mare precauţiune. Se refluxează pe sită de azbest 10—12 ore. Se lasă în repaos la temperatura camerei 12 ore. Alcoolul metilic care nu a intrat în reacţie se îndepărtează prin distilare. Alcoolul metilic rezultat prin distilare poate fi din nou introdus în reacţie, folosind un slab exces de agent de esterificare (H_2SO_4 concentrat). Substanţa lichidă rămasă după distilarea alcoolului metilic se transvazează într-un pahar Berzelius de 500 ml, unde după cîteva minute se solidifică într-o masă de culoare slab roz. Peste masa solidificată se toarnă 100—150 ml apă distilată. Se neutralizează suspensia obţinută cu bicarbonat sau carbonat de sodiu, se filtrează la trompă şi se spală cu 20—30 ml apă distilată. Substanţa după uscare este de culoare slab roz. Randamentul mediu calculat la substanţa brută este de 80,94% din teorie. Şi în cazul acesta, purificarea din metanol apos, după datele din literatură, este defectuoasă, deoarece esterul este uşor solubil în metanol apos chiar la rece. Ca atare, am utilizat şi la acest ester metoda de purificare prin transformarea esterului în clorhidrat (v. purificarea esterului etilic al pas-ului). Punct de topire 118,5—120°C.

Hidrazida acidului *p*-aminosalicilic

Se refluxează pe baia de apă 4 g ester etilic (p.t. 114—114,5°C) sau ester metilic (p.t. 119,5—120°C) cu 4,8 g hidrat de hidrazină, pînă ce amestecul de reacţie devine un lichid limpede, transparent. Sinteza merge mai bine dacă se mai continuă refluxarea încă 30 de min. Se lasă în repaus într-un vas închis, timp de 12 ore, la temperatura camerei; lichidul se aduce apoi pe o sticlă de ceas de mărime mijlocie şi se lasă să se evapore la sicitate. Masa brută obţinută se dizolvă în 150 ml apă fierbinte, din care se depune, la rece. După recristalizare, se obţin 3,3 g substanţă pură. Randamentul calculat faţă de substanţa brută supusă recristalizării este de 82% din teorie. Hidrazida pas-ului se prezintă sub formă de substanţă cristalină de culoare slab roz, se topeşte la 199—200°C. După Drainn şi colaboratorii, hidrazida se topeşte la 197°C.

Condiţii experimentale pentru obţinerea de hidrazone din hidrazida acidului *p*-aminosalicilic

Microsinteze

HT *Hidrazona o-oxibenzaldehidei.* Se dizolvă 0,5 g hidrazidă în 10—15 ml alcool concentrat (96%) la cald, într-un aparat de microreflux prevăzut cu şlif. Se adaugă o soluţie fierbinte de 0,2—0,3 g aldehidă salicilică în 8—10 ml alcool concentrat şi se refluxează timp de 39 min. Prin fierbere se depune hidrazona chiar în vasul de reacţie. Se recristalizează din etanol concentrat. Este insolubilă în apă. Se prezintă ca o pulbere slab roz. Ran-

dament 61,8% din teorie. Se carbonizează la 263—264°C.

Analiza elementară cantitativă

I. S = 5,105 mg N % calculat = 15,49
T = 20°C N % găsit = 15,60
P = 732 mm
V ml = N (cor) = 0,715
II. S = 6,788 mg
T = 20C°
P = 734 mm
V ml = N (cor) 0,940 = N% găsit = 15,59

HI *Hidrazona o-nitrobenzaldehidei*

Se obţine în condiţii similare, prin condensarea hidrazidei pas-ului cu *p*-nitrobenzaldehidă în cantităţi echivalente. Se prezintă sub formă de pulbere portocalie, puţin solubilă în apă. Se cristalizează din alcool concentrat. Randament 63,5% din teorie. Se carbonizează la 280—281°C.

Analiza elementară cantitativă

I. S = 5,030 mg N% calculat = 18,66
T = 20°C N % găsit = 18,67
P = 725 mm
V ml = N (cor) = 0,8428
II. S = 4,875 mg
T = 20C°
P = 722 mm
V ml = N (cor) 0,833 = N% găsit = 18,85

HA *Hidrazona o-nitrobenzaldehidei*

Se obţine în condiţii experimentale asemănătoare ; se prezintă ca o pulbere microcristalină de culoare galbenă ca lămîia. Se recristalizează din alcool de 75%. Randament 67% din teorie. Se carbonizează la 205—206°C.

Analiza elementară cantitativă

I. S = 6,43 mg N% calculat = 18,66
T — 20°C N % găsit = 18,72
P = 724 mm
V ml = N (cor) = 109
II. S = 4,850 mg
T = 20C°
P = 724 mm
V ml = N (cor) 0,82 = N% găsit = 18,77

HG *Hidrazona p-dimetilaminobenzaldehidei*

Se obţine în condiţii asemănătoare. Pulberea microcristalină de culoare galben-murdar. Insolubilă în apă. Solubilă în solvenţi organici. Randament 60% din teorie. Se carbonizează la 215°C.

Analiza elementară cantitativă

I. S = 7,811 mg N% calculat = 18,79
T = 20°C N % găsit = 18,77
P = 734 mm
V ml = N (cor) = 1,303

II. S = 5,890 mg N % găsit = 18,97
T = 20C°
P = 734 mm
V ml = N (cor) = 1,03

HF *Hidrazona 4,4-dioxibenzaldehidei*

Se obţine în mod asemănător, prin condensarea hidrazidei pas-ului cu 3,4-dioxibenzaldehidă. Pulbere microcristalină de culoare galben-închis. Randament 62% din teorie. Se carbonizează la 261—262°C.

Analiza elementară cantitativă

I. S = 5,335 mg N% calculat = 14,59
T = 20C° N % găsit = 14,55
P = 722 mm
V ml = N (cor) = 0,70
II. S = 3,991 mg
T = 20C°
P = 722 mm
V ml = N (cor) = 0,539

Concluzii

În studiul experimental al derivaţilor acidului *p*-aminosalicilic s-au adus noi contribuţii prin ridicarea randamentelor la sinteza esterilor etilic (72% din teorie) şi metilic (80% din teorie). Pornind de la hidrazida acidului *p*-aminosalicilic, s-au obţinut cinci noi derivaţi (hidrazone), substanţe nemenţionate pînă în prezent în literatura de specialitate.

În lucrarea de faţă, hidrazonele nou sintetizate se întîlnesc sub simbolurile HT; HI; HA; HG; HF.

Confirmarea derivaţilor nou sintetizaţi s-a făcut prin semimicroanalize de azot, după procedeul prof. St. Săcăreanu. Lucrarea a fost efectuată în laboratoarele de sinteză organică şi microanalize ale Facultăţii de Chimie din Cluj, sub directa conducere a acad. prof, dr. I. Tănăsescu

BIBLIOGRAFIE

1. Golumbik şi Sciuchina, Despre derivaţii pas-ului, C. Z. 1955 (15) 3363 sau JOH 22 (14), 1952, p. 2114.
2. Secăreanu St., Goinea El. şi Băltescu Val., Asupra unor derivaţi ai acidului *p*-aminosalicilic. Studii şi cercetări ştiinţifice, 1—2, anul V, 1954, p. 65—72.
3. Gheorghiu C. V., Stoicescu-Crivăţ L., Toma A. şi Constantinescu N., Acţiunea antituberculoasă a unor amine, derivate din acidul *p*-aminosalicilic. Studii şi cercetări chimice. Academia R.P.R., t. III, nr. 1—2, 1954, p. 39.
4. Anghel C., Contribuţii la sinteza hidrazidei pas-ului. Studii şi cercetări ştiinţifice. Filiala Academiei R.P.R. Cluj, 1956.
5. Balica Gh., Hidrazide şi derivaţi cu acţiune antituberculoasă. Conferinţa a III-a pe ţară a cercurilor ştiinţifice studenţeşti — Timişoara, aprilie 1958.
6. Balica Gh. Hidrazide şi derivaţi cu acţiune tuberculostatică. Lucrare de diplomă, Cluj, 1958, p. 1—8.

O METODĂ ÎMBUNĂTĂȚITĂ PENTRU DETERMINAREA NITRAȚILOR ÎN APĂ, PRIN ADAOS DE INDIGOCARMIN ÎN EXCES ȘI RETITRARE MANGANOMETRICĂ *)

Perfecționarea metodei pentru determinarea nitraților, publicată în Revista de Chimie nr. 6/1958

D. Ceaușescu

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat posibilitatea determinării nitraților în apă prin reducerea cu indigocarmin în exces și retitrare manganometrică a indigocarminului rămas nereacționat. În metoda propusă, eliminarea influenței substanțelor reducătoare se face prin compensare, scăzînd consumul de permanganat datorit acestora, stabilit pe o probă aparte. Cu toată reproductibilitatea bună pentru soluțiile etalon de nitrat, reproductibilitatea, nu însă și volumele reactivilor. În esență, este important să se realizeze final raportul de un volum H_2SO_4 concentrat pentru un volum apă de analizat ***), la care s-a adăugat soluție de indigocarmin și reacția să se producă în prezență de ioni Cl^- care favorizează reducerea nitraților.

Toate operațiile, în afară de titrarea finală, se fac într-o eprubetă rezistentă la încălzire, de diametru mai mare. În modul acesta, prin fierbere în baia de

Tabela 1

KNO_3 0,001 M, ml	Apă distilată (total), ml	NaOH 2 M, ml	$KMnO_4$ 0,04 M, ml	Timp de fierbere, min	H_2SO_4 1 : 3, ml	$(COOH)_2$ 0,02M, ml	$KMnO_4$ 0,0004 M, ml	NaCl 20 %, ml	Indigocarmin 0,001 M, ml	H_2SO_4 concentrat, ml	Timp de fierbere, min	Titrat final cu $KMnO_4$ 0,0004 M, ml
0,50	7,50	—	—	—	—	—	—	0,2	5,00	13	3	10,0
0,50	5,50	0,3	0,5	5	0,6	0,2	0,40	0,2	5,00	13	3	9,9
2,00	6,00	—	—	—	—	—	—	0,2	5,00	13	3	7,1
2,00	3,85	0,3	0,5	5	0,6	0,2	0,55	0,2	5,00	13	3	7,1
2,00	3,95	0,3	0,5	5	0.6	0,15	0,50	0,2	5,00	13	3	7,2
4,00	4,00	—	—	—	—	—	—	0,2	5,00	13	3	4,1
4,00	3,10	0,3	—	—	0,6	—	—	0,2	5,00	13	3	4,2
4,00	1,95	0,3	0,5	5	0,6	0,25	0,40	0,2	5,00	13	3	4,2

deajuns de satisfăcătoare în ceea ce privește procesul oxidării substanțelor reducătoare în condițiile de lucru date, influențează asupra preciziei.

Pe baza încercărilor făcute a reieșit că oxidarea cu permanganat de potasiu în mediu alcalin, la fierbere, dă rezultate bune și este comodă. Permanganatul nereacționat se reduce, după acidulare, cu acid oxalic.

Tabela 2

Nr. crt.	KNO_3 0,001 M în 5 ml soluție, ml	Titrat final cu $KMnO_4$ 0,0004M, ml	Nr. crt.	KNO_3 0,001 M în 5 ml soluție, ml	Titrat final cu $KMnO_4$ 0,0004 M, ml
1	0,00	11,00	10	2,00	7,20
2	0,00	10,80	11	3,00	5,85
3	0.00	10,90	12	3,00	5,95
4	0,50	9,90	13	4,00	4,20
5	0,50	10,00	14	4,00	4,30
6	1,00	9,10	15	4,00	4,20
7	1,00	9,10	16	5,00	3,00
8	1,00	9,10	17	5,00	2,90
9	2,00	7,10			

Oxidarea cu permanganat și prezența Mn^{2+} format nu influențează cu nimic rezultatele determinării (tabela 1). Cantitatea de permanganat de potasiu folosită satisface un consum pînă la 60 mg $HMnO_4$/1. La nevoie, se poate adăuga o cantitate mai mare de $KMnO_4$.

Nitrații aflați, eventual prezenți în apa de analizat, sînt oxidați cantitativ la nitrat **).

Metoda a fost pusă la punct pentru 5 ml apă de analizat. Bineînțeles, determinarea se poate face și pe alte volume, modificînd în acest caz, proporțional apă nu se produce o micșorare a volumului de lichid, vaporii condensîndu-se complet pe pereții eprubetei. Procedeul dat permite deci asigurarea finală a unui același grad de aciditate.

Pentru stabilirea concentrației, ca și în [1], se folosește un grafic de etalonare. Cu toate că reactivii întrebuințați în operația de oxidare a substanțelor reducătoare nu duc la modificarea rezultatului titrării finale, pentru compensare deplină se introduc în etaloane și acești reactivi. În tabela 2 și în fig. 1 sînt trecute o serie de astfel de date de etalonare.

Modul de lucru

Reactivi: Indigocarmin 0,001 *M*; 0,4662 g indigocarmin/1 000 ml. Dizolvarea se face în apă distilată, acidulată cu acid sulfuric (20 ml H_2SO_4 1 : 5 la 1 litru de apă) ****).

Soluția $KMnO_4$ 0,004 *M*: 0,6321 g/1 000 ml. Se prepară cu apă bidistilată.

$KMnO_4$ 0,0004 *M* se prepară din $HMnO_4$ 0,004 *M* prin diluare de 10 ori cu apă bidistilată. Se fil-

*). În loc de apă distilată s-a introdus apă naturală fără nitrați avînd 18 mg/1 consum de $KMnO_4$, la care s-a adăugat și Fe^{2+} corespunzînd unei concentrații de 10 mg Fe/1.

**). Cu azidă de sodiu după procedeul Sommer și Pincas [2], nitriții pot fi eliminați cantitativ ca N_2, înainte de determinarea nitraților, în mediu slab acid, la fierbere.

***). Acesta este raportul minim recomandat [3,4]. Sînt autori [5, 6, 7] care au propus chiar adăugarea unei cantități mai mari de acid sulfuric în raport de 1,2—3 : 1, pentru a favoriza reacția. Noi am obținut rezultate pe deplin satisfăcătoare pentru raportul de 1 : 1.

****). Titratul soluțiilor de indigocarmin și permanganat de potasiu astfel preparate au o stabilitate de peste 1—2 luni [8].

trează prin azbest pentru îndepărtarea bioxidului de mangan, eventual existent. Se păstrează în sticlă brună, ferit de lumină *).

Acid oxalic 0,02 *M*: 2,521 g/1 000 ml.

H_2SO_4 concentrat p.a. lipsit de nitraţi şi de substanţe reducătoare **).

KNO_3 0,001 *M*: 0,1011 g KNO_3/1 000 ml. Se prepară din KNO_3 p.a. prin cîntărire directă exactă.

NaOH 2 *M*: 80 g/1 000 ml.

H_2SO_4 diluat 1 : 3.

NaCl 20%.

Mersul analizei

Într-o eprubetă rezistentă la încălzire, de diametru circa 2,5 cm se introduc 5 ml apă de analizat, exact măsuraţi, după care se adaugă 0,3 ml NaOH 2 *M* şi 0,5 ml $KMnO_4$ 0,004 *M*. Se încălzeşte pe baia de apă la fierbere, menţinîndu-se cinci minute. Se adaugă 0,6 ml H_2SO_4 1 : 3, apoi picătură cu picătură acid oxalic 0,02 *M*, agitîndu-se bine de fiecare dată, pînă la decolorarea soluţiei. Se recomandă să se folosească un exces cît mai mic de acid oxalic posibil. Se adaugă, picătură cu picătură, $KMnO_4$ 0,0004 *M*, agitînd bine de fiecare dată, pînă la obţinerea unei nuanţe slabe violet-roz. Excesul de $KMnO_4$ 0,0004 *M* pentru realizarea virajului (circa 0,1—0,15 ml, ce se apreciază pe baza titrării în picături) se notează şi se adaugă la volumul de permanganat utilizat pentru titrarea finală. Se completează cu apă distilată în aşa fel încît volumul de acid oxalic+volumul de $KMnO_4$ 0,0004 *M*+această apă distilată se însumează în total 1,6 ml (ceea ce înseamnă un volum total de 8 ml). Se adaugă 0,2 ml NaCl 20%, 5 ml indigocarmin 0,001 *M* exact măsuraţi şi 13 ml H_2SO_4 concentrat. Se fierbe pe baia de apă timp de 2—3 min. Se trece cantitativ într-un balon cu fund plat de 100 ml, spălînd eprubeta cu 25 ml apă distilată. Se titrează cu $KMnO_4$ introdus în porţiuni de 1—2 picături, agitînd bine de fiecare dată, pînă la virajul culorii de la albastru — prin verde — la galben net.

Stabilirea graficului de etalonare. Se fac o serie de determinări pe cîte 5 ml apă distilată conţinînd KNO_3 în diferite concentraţii. Mersul analizei este acelaşi ca mai sus, cu deosebirea că după alcalinizare şi adaosul de permanganat, nu se mai fierbe 5 minute, ci doar se încălzeşte la 80—100°C.

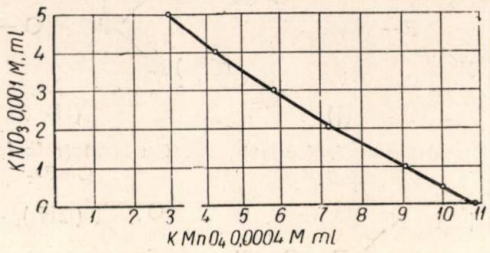


Fig. 1: Grafic de etalonare.

Graficul de etalonare odată întocmit poate fi folosit timp destul de îndelungat. Verificarea se face pentru una sau două valori ale graficului *). Metoda descrisă permite determinarea nitraţilor pînă la o concentraţie de aproximativ 60 mg NO_3^-/1. Pentru concentraţii mai mari se diluează.

Determinarea este sigură, reproductibilitatea şi precizia sînt date de sensibilitatea prinderii virajului 0,05—0,1 ml $KMnO_4$ 0,0004 *M*.

Titrarea trebuie condusă în modul arătat. Dacă se titrează prea repede, introducînd porţiuni mari de $KMnO_4$, se obţine un consum de $KMnO_4$ ce poate diferi cu pînă la 10%.

Institutul de Igienă R. P. R. Timişoara

BIBLIOGRAFIE

1. Ceauşescu D. şi Pîrvu F., Revista de Chimie nr. 6, 1958, p. 305.
2. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Wien, 1946, Band I, p. 408.
3. Reuss A., Z. f. Untersuch, d. Nahr. und Genussmittel, *41*, 1922, p. 176.
4. Balekin P. V. şi Epeikina K. P. Energetik, 8, 1956, p. 10.
5. Mayer O. H., Z. f. Untersuch. d. Lebensmittel, *66*, 1933, p. 193.
6. Cavazzo E. L., Ext. aus. Att. del II Congresso Nazionale di Chimia applic., 755, 19/8, 1912 (22—28/9, 1911), Torino, C. 1912, II, 1064.
7. Neumann C. W., Neue Wege der Wasseranalyse, Leipzig, 1952.
8. Korenmann I. M., Microanaliza chimică cantitativă, trad. Bucureşti 1951, p. 146 şi 151.

*). Principial nu este necesar a se întocmi graficul de etalonare pentru o scară largă de concentraţii, ci doar pentru două valori ce încadrează valoarea de determinat.

Notă: In articolul privind determinarea nitraţilor în apă, apărut în Revista de chimie nr. 6/1958, p. 305, în partea finală se arată — din eroare — că permanganatul de potasiu consumat pentru oxidarea substanţelor reducătoare urmează să se adauge la rezultat. Acest consum de permanganat urmează, bineînţeles, a se scădea din rezultat, lucru de altfel arătat corect în partea introductivă a problemei.

**). S-au obţinut rezultate bune cu un acid sulfuric tratat pe rînd cu $KMnO_4$ şi indigocarmin pentru eliminarea substanţelor reducătoare şi a nitraţilor, după cum urmează: se foloseşte un acid sulfuric ce conţine şi ceva apă (1,5 volume apă distilată pentru 10 volume de H_2SO_4 concentrat). Se adaugă $KMnO_4$ 0,02 *M* pînă la o coloraţie slab roz, apoi se reduce cu indigocarmin 0,001 *M*, introdus în picături pînă la apariţia unei culori albastru slab, după care se titrează cu $KMnO_4$ 0,0004 *M*, pînă la decolorare. Pentru determinarea nitraţilor se va folosi un asemenea volum de acid sulfuric, astfel tratat încît să se realizeze raportul volumetric de minimum 1 : 1, calculat pentru o concentraţie a H_2SO_4 de 100%.

ANALIZA PESTOXULUI

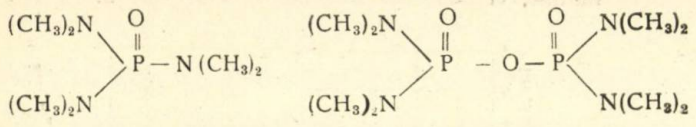
Alex. Polizu

O dată cu descoperirea insecticidelor de sinteză clorurate şi organofosforice, atît cercetarea în acest domeniu, cît şi industria specifică au luat un avînt sporit. Aceste insecticide de contact au înlocuit în agricultură, treptat, insecticidele de ingestie (arseniaţii) şi pe cele vegetale (piretru şi nicotina).

La cinci ani de la descoperirea insecticidelor de sinteză, apar noi compuşi, care prin caracterul lor, prin puterea lor de pătrundere în plantă, dau naştere unei noi grupe de insecticide, pe lîngă cele cunoscute, şi anume insecticidele sistemice.

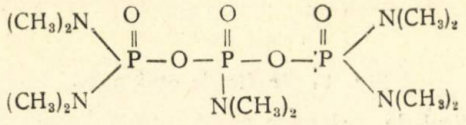
Unul din produsele ce fac parte din această grupă este Pestoxul, denumit şi Schradan sau Octametil. Acesta este un ester aminofosforic, ce a apărut ca produs de sinteză, acum aproximativ zece ani. Cercetările efectuate pentru a stabili natura compuşilor

rezultați din sinteza acestui produs au arătat că se obțin următorii patru componenți principali [1, 4, 7].



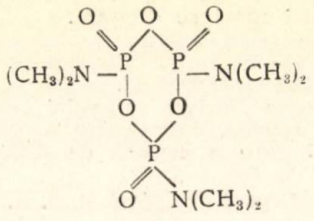
(I) (II)

Hexametilfosforamida HMPA — Octametilpirofosforamida OMPA



(III)

Decametiltrifosforamida DMTPA



(IV)

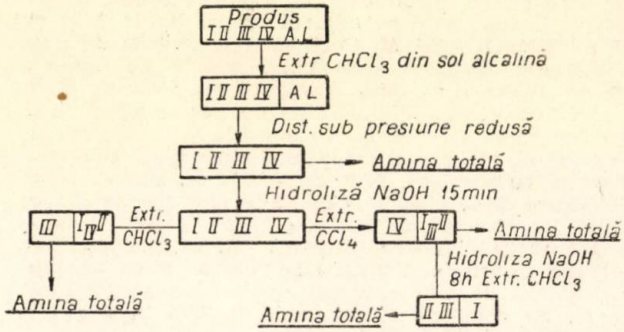
Hexametilciclofosforamida HMCPA

Acești componenți sînt puțin solubili în apă, foarte solubili în cloroform, iar componentul (IV) este solubil și în tetraclorură de carbon. Cu toată solubilitatea lor mare în cloroform nu se pot extrage cantitativ din soluții apoase, întrucît se repartizează în ambele faze apă-solvent. În soluții acide sau alcaline, acești compuși se hidrolizează ; astfel, hidroliza acidă favorizează ruperea legăturilor P—N, dînd naștere la acizi fosforici, iar mediul alcalin acționează asupra legăturilor P—O. Hidroliza compușilor în mediu alcalin se produce mai lent decît în mediu acid, gradul de hidroliză fiind diferit pentru fiecare component [5].

Dintre cei patru componenți, numai doi posedă o activitate biologică, și anume octametilpirofosforamida și decametiltrifosforamida [6].

Pentru analiza Pestoxului, literatura de specialitate menționează metode nespecifice, ca determinarea fosforului sau aminei totale [3, 8] și metoda de separare și determinare a componenților elaborată de Hartley și colaboratorii [2, 4]. Aceasta se bazează pe hidroliza alcalină care acționează cu viteze diferite asupra componenților din produs și pe repartiția lor în cloroform și tetraclorură de carbon. Avantajul acestei metode față de cele nespecifice este că în acest fel, se face posibilă o diferențiere între componenții existenți din produsul tehnic. Și această metodă însă prezintă inconveniente : ea nu dă totdeauna rezultate reproductibile, datorită modului în care sînt extrași componenții nehidrolizați, deoarece coeficienții de repartiție variază cu puritatea solventului și cu temperatura de lucru. De asemenea, metoda este greoaie întrucît conține multe faze de lucru. În consecință, ne-am propus să găsim o metodă de analiză cu care să se poată analiza componenții cu activitate biologică în condiții mai avantajoase decît metodele arătate anterior.

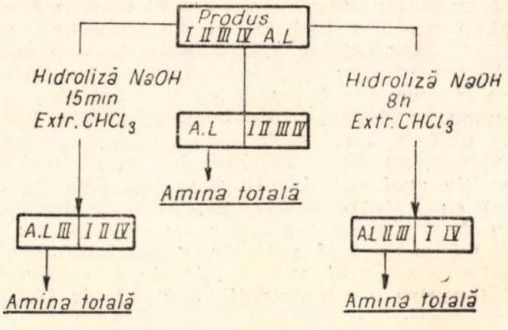
În acest scop am găsit avantajos principiul metodei de analiză Hartley, întrucît am ajuns la concluzia că este singurul procedeu de separare a componenților din produsul tehnic. În cercetările noastre am căutat să înlăturăm extracția parțială a componenților nehidrolizați, cu o extracție totală a acestora într-un solvent potrivit. Încercînd extracții cu solvenți ca : benzen, toluen, cloroform, în mediu de soluții saline de sulfat de sodiu, fosfat de potasiu și clorură de sodiu, am ajuns la concluzia că metoda poate fi considerabil îmbunătățită dacă se folosește ca solvent cloroform în prezență de clorură de sodiu, în concentrație de 30%. În acest fel, se elimină eroarea creată prin introducerea în calcul a coeficienților de repartiție.



Schema metodei de analiză după Hartley.

Pentru a reduce numărul de faze de lucru am conceput o nouă tehnică de lucru. Dăm mai jos schemele procedeelor de lucru pentru metoda Hartley și pentru cea propusă de noi.

Schema I. În prima fază se procedează la o eliminare a componenților secundari (compuși intermediari neintrați în reacția de sinteză) și a aminei libere existente (A. L.), prin extracție cu cloroform și distilare la presiune redusă ; produsul rămas se supune hidrolizei selective și extracției, iar din componenții hidrolizați rămași în soluție apoasă se determină amina.



Schema metodei de analiză propusă.

Schema II. În cercetările noastre am constatat că prin introducerea extracției totale a esterilor nehidrolizați, nu mai este cazul să se elimine din produsul de analiză componenții secundari și amina liberă, deoarece aceștia nu împiedică mersul analizei în cazul noului procedeu.

Modul de lucru

Din proba de analizat se cîntăresc 3—7 g, se trec într-un balon cotat de 100 ml ; se adaugă 1 ml hidroxid de sodiu 4 *n* și se aduce la semn cu apă.

Din această soluție, se pipetează 20 ml, se trec într-o pîlnie de separare, se adaugă 5—6 g clorură

de sodiu cristalizată și se agită pînă cînd aceasta se dizolvă ; este de preferat să se adauge un exces de clorură de sodiu, astfel încît după agitare timp de 1—2 min, repetată de două ori, să mai rămînă cîteva cristale nedizolvate. Apoi se extrag esterii de patru ori cu cîte 20 ml cloroform, agitînd de fiecare dată cîte un minut, după care se lasă să se separe perfect straturile. Soluția apoasă se trece într-un balon de 250 ml cu fund rotund, se adaugă același volum de acid clorhidric concentrat, cu care se spală pîlnia și se fierbe la reflux timp de 1,5 ore. Apoi se determină amina totală prin alcalinizare, distilare și titrare a distilatului cu soluție de acid clorhidric 0,1 *n* (amina *A*).

Se pipetează o altă fracțiune de 10 ml din balonul cotat, se trece într-un balon cu fund rotund de 100 ml, se adaugă 5 ml hidroxid de sodiu 4 *n* și 5 ml apă și se fierbe la reflux pe baia de apă timp de 15 min. Se răcește cît mai repede posibil, se trece cantitativ în pîlnia de separare și se procedează în continuare ca mai sus (amina *B*).

Se pipetează a treia fracțiune de 10 ml, din balonul cotat, se trece într-un balon cu fund rotund de 100 ml se adaugă 10 ml hidroxid de sodiu 4 *n* și se fierbe la reflux pe baia de nisip timp de 8 ore. Soluția se trece cantitativ în pîlnie și se continuă ca mai sus (amina *C*).

Componenții activi se calculează după formulele următoare :

$$\text{DMTPA } \% = 78{,}6 \times 10 \frac{b - \frac{a}{2}}{g}$$

$$\text{OMPA } \% = 71{,}5 \times 10 \frac{c - \left(b + \frac{a}{2}\right)}{g}$$

în care :

a sînt ml de acid clorhidric 0,1 *n* blocați de amina *A* ;

b sînt ml de acid clorhidric 0,1 *n* blocați de amina *B* ;

c sînt ml de acid clorhidric 0,1 *n* blocați de amina *C* ;

g este cantitatea în grame de produs luat în lucru.

Metoda descrisă s-a încercat pe mai multe produse emulsionabile de diferite concentrații. Precizia metodei s-a controlat cu ajutorul metodei Hartley.

Concluzii

Din rezultatele analitice obținute (tabela 1) reiese că metoda propusă prezintă avantaje față de metodele existente.

Tabela 1

	Metoda Hartley				Metoda prezentată			
	OMPA, %	Eroare relativă, %	DMTPA, %	Eroare relativă, %	OMPA, %	Eroare relativă, %	DMTPA, %	Eroare relativă, %
I	40,11		7,68		42,47		9,88	
Produs	40,48		9,97		42,14		9,88	
condiționat	41,55		11,10		41,28		9,27	
	42,55	1,3	9,95	7,2	42,00	1,0	10,40	2,0
II	30,25		12,40		31,50		11,20	
Produs	30,10		12,10		31,43		11,30	
condiționat	31,30		11,30		30,80		10,70	
	32,45		11,40		31,00		11,70	
	29,20	1,7	13,10	2,5	30,50	0,6	12,50	2,7
III	65,20		20,10		66,51		21,30	
Produs	66,30		21,20		66,18		21,35	
tehnic	66,10		21,80		65,79		21,60	
	64,90	0,6	19,70	2,5	66,00	0,6	19,60	2,2
	Eroare medie	± 1,2	Eroare medie	± 4,1	Eroare medie	± 0,7	Eroare medie	± 2,3

Metoda determină componenții activi din punct de vedere biologic, din produse tehnice sau condiționate. Procedeul este simplu și rapid, putîndu-se aplica în orice laborator. Eroarea metodei este ± 0,7% pentru OMPA și ± 2,30% pentru DMTPA.

BIBLIOGRAFIE

1. Arbuzov B. A., Alimov P. I., Nikonorov K. V., Rizpolozhenski N. I., Yarmukhametova D. K., Trud kazan Fil. Akad. Nauk S.S.S.R., 1956, 2, p. 27—36.
2. Giang P. A., Journ. Assoc. of Agric. Chem., 37, 1954, p. 642.
3. Hall S. A., Stohlman W., Schechter M. S., Anal. Chem., 23, 1951, p. 1866—1868.
4. Hartley G. S., Heath D. F., Hulme M., Pound D. W., Whittaker M., Journ. Sci. Food. Agr., 1951, p. 303—309.
5. Heath D. F., Casapieri P., Trans. Faraday Soc., 47, 1951, p. 1093.
6. Metcalf R. L., March R. B., Journ. Econ. Entomol., 42, 1949, p. 721.
7. Nikonorov K. V., Speranskaia Z. G., Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1958, p. 964—967.
8. Ripper W. E., Greenslade R. M., Hartley G. S., Bull. Entomol. Research 40, 1950, p. 481—501.

CRONICĂ

CONSFĂTUIREA ŞTIINŢIFICĂ ROMÎNO-SOVIETICĂ: „ASPECTE DIN CHIMIA HIDROCARBURILOR"

În zilele de 3—4 decembrie 1959 a avut loc la Bucureşti o consfătuire ştiinţifică, organizată de Academia Republicii Populare Romîne — Secţia de Ştiinţe chimice şi Institutul de Studii Romîno-Sovietic, la care a luat parte o delegaţie de chimişti organicieni din Uniunea Sovietică, formată din prof. A. N. Başkirov, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S., prof. A. B. Nalbandian, prof. A. P. Balod şi prof. A. F. Plate.

Consfătuirea a fost deschisă de tov. acad. prof. P. Constantinescu-Iaşi, după care au luat cuvîntul acad. C. D. Neniţescu şi prof. A. N. Başkirov, care a adus salutul delegaţiei sovietice.

A urmat apoi conferinţa prezentată de prof. I. V. Nicolescu: *„Contribuţia cercetătorilor romîni în chimia hidrocarburilor"*.

La consfătuire s-au prezentat următoarele comunicări:

Acad. C. D. Neniţescu, M. Avram, E. Marica, D. Dinu, E. Şliam, *Complecşi metalici ai unor diene ciclice.*

Prof. A. N. Başkirov, membru corespondent al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., *Cercetări în domeniul oxidării în faza lichidă a hidrocarburilor.*

R. Mihail, *Contribuţii romîneşti la problema obţinerii poliolefinelor.*

M. Ilisei şi M. Georgescu, *Separarea ciclohexanului din benzinele romîneşti.*

Acad. C. D. Neniţescu şi A. Balaban, *O reacţie de diacilare a alchenelor ducînd la săruri de piriliu.*

I. Drimuş, C. Mătase, M. Klang şi C. Cristescu, *Nitrarea unor hidrocarburi în reactor cu dispersie de săruri topite.*

Prof. A. B. Nalbandian, *Cinetica şi mecanismul oxidării metanului.*

Prof. A. P. Balod, *Mecanismul nitrării alcanilor cu bioxid de azot.*

Acad. C. D. Neniţescu, I. Dinulescu şi M. Avram, *Sinteze dien în seria naftalinei.*

Prof. I. V. Nicolescu şi A. Popescu, *Proprietăţile fizice şi activitatea catalizatorilor de aromatizare a hidrocarburilor.*

I. A. Schneider, *Despre descompunerea termică a metanului.*

Prof. A. F. Plate, *Condensarea ciclopentadienei cu diene alifatice.*

Acad. C. D. Neniţescu şi I. Necşoiu, *O nouă transpoziţie în seria fenilalcanilor.*

Prof. dr. V. Vîntu, M. Popescu şi S. Baliu, *Despre unele reacţii de metalare şi alchilare în seria aromatică.*

T. Pompiliu, I. Ghejan şi I. Oprescu, *Oxidarea ciclohexanului în fază lichidă.*

CERCETĂRILE ÎN DOMENIUL POLIMERILOR ÎN R.S.S. UCRAINEANĂ

În anii septenalului, în Ucraina se vor realiza o serie de mari construcţii de uzine chimice pentru valorificarea resurselor naturale: gaze naturale: petrol, cărbuni şi deşeuri agricole. O atenţie deosebită se acordă gazelor naturale, a căror producţie va atinge în anul 1965 circa 30 miliarde m^3. Metanul va fi utilizat pentru obţinerea acetilenei, formaldehidei, acidului şi anhidridei acetice, tetraclorurii de carbon, sulfurii de carbon etc. Etanul, propanul şi celelalte hidrocarburi superioare vor fi prelucrate la olefine, principala materie primă pentru obţinerea materialelor polimere şi sintetice.

O altă importantă rezervă de materii prime o constituie cărbunii din regiunea Donbasului, care vor fi prelucraţi de uzinele cocsochimice.

Institutul republican de cercetări pentru chimizarea cărbunelui a preconizat construirea unui combinat cocsochimic în Donbas, care va furniza cantităţi importante de benzen, toluen, xilen, fenol, metan, etilenă, precum şi cocs energetic. Se prevede, de asemenea, o valorificare completă a gazului de cocserie şi a deşeurilor agricole. În decursul ultimilor doi ani, au luat fiinţă în R.S.S. Ucraineană o serie de noi instituţii ştiinţifice, şi anume: Institutul de chimia polimerilor şi monomerilor al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Ucraineană, laboratoarele specializate în aceste probleme de pe lîngă institutele politehnice din Kiev, Harkov şi Lvov, laboratorul Institutului chimico-tehnologic din Dniepropetrovsk. În fază de organizare se află filiala ucraineană a Institutului Unional de cercetări în domeniul fibrelor sintetice, Institutul de mase plastice al Comitetului de Stat al Planificării etc.

În următorii doi ani, se va construi pentru Institutul de chimie a polimerilor şi monomerilor, un corp de clădiri pentru laboratoare, cu un volum de peste 30 000 m^3, dotat cu instalaţii semiindustriale.

În prezent, la Institutul de valorificare a gazelor al Academiei de Ştiinţe din R.S.S. Ucraineană se studiază procesele de separare a hidrocarburilor din gazele naturale prin adsorbţie selectivă şi distilare la temperatură joasă.

Institutul de chimie a polimerilor şi monomerilor în colaborare cu Institutul de valorificare a gazelor a început elaborarea unei scheme tehnologice pentru obţinerea olefinelor din fracţiunea etan-propanică a gazelor din zăcămîntul Sebelinsk şi din alte zăcăminte. Cercetările asupra obţinerii acetilenei prin cracarea oxidantă a metanului se găsesc deja în fază de experimentări semiindustriale. Pentru o introducere accelerată a rezultatelor cercetărilor în practică, la combinatul chimic din Lisicean se construieşte o instalaţie industrială experimentală.

La Institutul de chimie fizică se studiază oxidarea catalitică a olefinelor. La Institutul de fizică se fac cercetări asupra fizico-chimiei radicalilor liberi stabilizaţi şi a atomilor şi moleculelor excitate.

La Institutul de chimie a polimerilor şi monomerilor s-a prevăzut dezvoltarea lucrărilor în domeniul sintezei monomerilor (pe bază de acid cianuric) pentru policondensare şi polimerizare în scopul obţinerii maselor plastice termostabile. Se prevăd, de asemenea, lucrări asupra sintezei substanţelor antistatice, a polimerilor liniari pe baza produselor cocsochimice şi a obţinerii membranelor omogene schimbătoare de ioni, precum şi sinteza unei serii de derivaţi vinilici ai antracenului, fenantrenului, fluorenului etc. şi obţinerea produselor polimere pe baza lor.

O importanţă deosebită se acordă cercetărilor legate de prelucrarea chimică a produşilor volatili ai cocsificării şi semicocsificării cărbunilor.

Institutele de cercetări din R.S.S. Ucraineană colaborează în mod strîns cu uzinele chimice şi institutele unionale specializate în vederea îndeplinirii cu succes a sarcinilor importante în domeniul dezvoltării accelerate a industriei chimice a R.S.S. Ucrainene în cursul septenalului.

CONSFĂTUIREA DE CHIMIE ANALITICĂ ŢINUTĂ LA LEIPZIG ÎNTRE 4—7 NOIEMBRIE 1959

Deşi chimia analitică ocupă un loc însemnat în domeniul chimiei, nu i s-a dat încă interesul cuvenit poziţiei pe care o deţine. În vederea rezolvării cît mai eficace a acestei probleme, în şedinţa anuală din 1959 a Societăţii de Chimie din Republica Democrată Germană s-a hotărît să se înfiinţeze o grupă de specialitate de chimie analitică, în care să activeze atît oameni de ştiinţă cu practică îndelungată, cît şi o serie de tineri interesaţi în acest domeniu.

Scopul esenţial al grupei de specialitate este rezolvarea cu folos a tuturor problemelor legate de chimia analitică din industrie şi învăţămîntul superior, universitar şi tehnic. Un factor important în acest sens este adîncirea schimbului de experienţă şi a legăturilor personale între reprezentanţii industriei şi ai învăţămîntului.

Pentru a permite chimiei analitice să se dezvolte cu un mai mare avînt, s-a hotărît organizarea anuală a unei consfătuiri, la care să participe oameni de ştiinţă din R.D.G. şi alte ţări care îşi vor spune cuvîntul în cele mai importante ramuri ale chimiei analitice.

Prima consfătuire a avut loc între zilele de 4 şi 7 noiembrie 1959. Lucrările acestei consfătuiri s-au desfăşurat în şedinţe plenare şi şedinţe de comunicări.

Dintre referatele mai importante ţinute în şedinţe plenare se menţionează:

— K. Mathes (Inst. pentru biochimia plantelor al Academiei de Ştiinţe, Halle): Aplicarea izotopilor radioactivi la lămurirea biosintezei alcaloizilor.

— F. Cramer (Inst. pentru Chimie Organică a Politehnicii din Darmstadt): Cromatografia pe hîrtie şi aplicarea ei în vederea separării nucleotidelor.

— E. Cremer (Inst. pentru Chimie Fizică a Universităţii, Innsbruck): Măsurători fizico-chimice cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă.

— E. Bayer (Inst. pentru Chimia Organică al Politehnicii, Karlsruhe): Noi realizări în domeniul cromatografiei în fază gazoasă.

— H. Specker (Inst. de Spectrochimie, Dortmund - Aplerbeck): Probleme analitice şi complexometrice la procedeele de repartiţie a cationilor anorganici.

— E. Hecker (Inst. Max Planck pentru Biochimie, München): Noi rezultate şi probleme de separare a substanţelor prin repartiţie multiplicativă pe scară analitică şi preparativă.

— M. Večeřa (Inst. de Cercetări de Sinteze Organice, Pardubice): Noi metode de micro- şi ultramicroanaliză elementară.

Şedinţele de comunicări au fost grupate în nouă secţii:

Grupa A: *Radiochimie, analiza de activare, reacţii redox şi induse*

— K. H. Lieser (Darmstadt): Determinarea radiochimică a solubilităţilor mici.

— P. Morzek (Dresden-Rossendorf): Analiza de activare.

— G. Ehrlich, H. G. Döge şi A. Schmidt (Dresden): Cercetări analitice pe siliciu pur.

— T. Jankowska, J. Malinowsky şi J. Minczewski (Varşovia): Cîteva metode de determinarea uraniului.

— L. J. Csányi (Szeged): Reacţii induse şi însemnătatea lor.

— J. Minczewski (Varşovia): Titrările redox în soluţii neapoase.

— R. Bock (Frankfurt/Main-Hoechst): Potenţiale redox în sisteme Cu^{II}/Cu^{I}.

— R. Geyer şi G. Henze (Leuna-Merseburg): Comportarea soluţiilor de wolfram faţă de reducători.

— W. Brachaczek şi A. Hulanicki (Varşovia): Determinarea potenţiometrică a cuprului cu dietil-ditio-carbamat de sodiu.

Grupa B: *Fotometrie, respectiv spectrometrie*

— V. I. Kusnezov şi S. B. Sascovin (Moscova): Metodă potenţiometrică sensibilă pentru determinarea toriului cu reactivul arsenazo (III).

— E. Hintzsche (Schkopau): Fotometria în domeniul vizibil al unor componente în proporţii mari.

— D. Thiele (Wismar): Determinarea coeficienţilor de repartiţie cu ajutorul măsurătorilor de extincţie, fără să se cunoască concentraţiile existente.

— G. Rentsch (Magdeburg): O metodă colorimetrică rapidă pentru determinarea fenolului după Martin, în prezenţă de săruri de fier.

— L. Sommer (Brno): Metode spectrofotometrice pentru cercetarea unor complecşi importanţi în analitică.

— K. Doerffel (Leuna-Merseburg): Contribuţii la analiza spectrochimică a unor substanţe neconducătoare de electricitate, în stare de pulbere.

— G. Geppert (Leipzig): Un integrator de extincţie electronic şi aplicarea lui.

— H. Birkenfeld (Leipzig): Analiza cu spectrometrul de masă.

— R. Rautschke (Halle-Wittenberg): Separarea preparativă a niobiului şi tantalului din amestecuri de oxizi.

— K. Riedler şi L. Schreiner (Jena): Determinarea cafeinei în UV.

Grupa C: *Cromatografie pe hîrtie*

— J. Minczewski (Varşovia): Despre separarea microcromatografică a unor metale.

— E. Thilo şi W. Feldmann (Berlin): Însemnătatea cationilor la cromatografia pe hîrtie a fosfaţilor condensaţi.

— J. Gasparič (Pardubice): Despre alegerea sistemelor de dizlovanţi la separarea unor combinaţii organice cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie.

— R. Kayler şi I. Lenz (Berlin): Analiză cantitativă a acizilor dicarboxilici din poliesteri cu ajutorul cromatografiei pe hîrtie.

— J. Wagner (Halle-Wittenberg): Stadiul actual al metodelor cromatografice de determinare a amino-acizilor.

— J. Wagner şi E. Franzen (Halle-Wittenberg): Separarea prin cromatografie pe hîrtie şi electroforeză pe hîrtie şi determinarea excrementelor cu azot din amestecuri de excremente de păsări.

— H. Grynberg şi H. Szczepańska (Varşovia): O metodă cantitativă de cromatografie pe hîrtie pentru determinarea aldehidelor din glicerină.

— A. Siller (Leipzig): Cromatografia pe hîrtie a fenolilor monohidroxilici sub formă de coloranţi azotici.

— E. Schröder (Leipzig): Cromatografia ca auxiliar în analiza plastelor.

— H. Pötter (Dresden): Izolarea substanţelor sensibile la căldură din produse farmaceutice apoase pentru analiza prin cromatografie pe hîrtie.

Grupa D: *Cromatografie în fază gazoasă*

— G. Raupp (Frankfurt/Main): Analiza uleiului de lavandă prin cromatografie în fază gazoasă şi spectroscopie în infraroşu.

— E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler, Fr. Lányi şi I. Konkoly Thege (Budapesta): Despre analiza în spaţiul de vapori.

— H. G. Struppe şi R. Kaiser (Leipzig): Contribuţii la cromatografia în fază gazoasă a olefinelor din amestecuri tehnice distilabile.

— H. Holzhäuser şi R. Kaiser (Leipzig): Cercetări cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă pe un amestec de hidrocarburi aromatice din produse tehnice cu punct de fierbere de circa 180°C. Coeficientul selectiv în cromatografia în fază gazoasă.

— G. Schomburg, R. Köster şi D. Henneberg (Mühlheim a. d. Ruhr): Cercetări analitice ale alchililor de bor cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă şi a spectrometriei de masă.

— M. Hofmann şi R. Kaiser (Leipzig): Despre aplicarea cromatografiei în fază gazoasă împreună cu spectroscopia în infraroşu şi spectrometria de masă pentru determinarea impurităţilor în combinaţii tehnice polimerizabile, luînd ca exemplu metacrilatul de metil.

Grupa E: *Polarografie*

— V. Gutman şi G. Schöber (Viena): Folosirea dizolvanţilor neapoşi în analiza polarografică.

— W. Kemula (Varşovia): Folosirea în chimia analitică a electrodului de mercur picător suspendat.

— H. J. Bär (Dresden): Studiul electrodului picător de amalgam de cadmiu.

— R. Landsberg şi W. Geissler (Leuna-Merseburg): Un nou electrod fix pentru determinări polarografice.

— I. Witwicka (Varşovia): Determinarea zincului în catalizator de nichel cu metoda polarografică.

— H. Schwabe şi G. Schneider (Dresden): Determinarea polarografică a unor hidrocarburi cancerigene.

— G. Horn (Jena): Determinarea polarografică a coagulării congorubinei.

— K. Schwabe şi S. Vollrath (Dresden): Măsurători electrometrice a oxigenului în apele de alimentarea cazanelor.

Grupa F: *Repartiţie în contracurent*

— S. Fittkau (Halle-Wittenberg): Aplicarea repartiţiei în contracurent şi a cromatografiei pe hîrtie pentru analiza peptidelor din excremente.

— F. Ditrich şi H. J. Schmidt (Dresden): Repartiţia în contracurent a glicozidelor din Digitalis lanata Ehrh. (Lanatasid A, B, C şi D).

— G. Bergmann şi F. Zöhrer (Dortmund-Aplerbeck): Cercetări în vederea analizei unor amestecuri tehnice de fenoli (analiză independentă cromatografică-spectrometrică).

Grupa G: *Metode speciale de analiză*

— L. Erdey (Budapesta): Metode noi de titrare cu ajutorul indicatorilor de chemiluminescenţă.

— B. Philipp, U. Bartels şi H. Hoyme (Teltow-Seehof): Cercetări pentru determinarea complexometrică a sulfului sub formă de sulfat sau sulfură.

— E. Bányai şi E. Buzágh (Budapesta): Determinarea chelatometrică a mercurului.

— K. Bürger (Gendorf): O nouă metodă cu indicatori de amestec pentru identificarea şi determinarea substanţelor anion — şi cationactive în soluţii apoase.

— K. Schwabe şi J. Schuppan (Dresden): Măsurarea conductibilităţii în ape de alimentarea cazanelor.

— F. Wolf şi H. Schier (Wolfen): Despre analiza amestecurilor de gaze $NO_2/Cl_2/NOCl$.

— G. Rentsch (Magdeburg): Comportarea analitică a fenilmercur-pirocatechinei şi însemnătatea ei toxicologică.

— P. Fijolka şi J. Lenz (Berlin): Determinarea grupelor hidroxil în poliesteri.

Grupa H: *Cromatografie prin schimb de ioni*

— H. W. Kohlschütter şi H. Getrost (Darmstadt): Separarea cationilor pe coloană de gel de silice.

— R. Geyer şi P. Niklas (Leuna): Membrane de răşini ca electrozi indicatori pentru titrări de *p*H.

— F. Wolf şi E. Möschter (Wolfen): Separarea unor electroliţi cu membrane schimbătoare de ioni.

— R. Dybczýnski (Varşovia): Separarea pămînturilor rare cu ajutorul unor anioniţi.

— K. Gärtner şi G. Schwachula (Leipzig): Cercetări în vederea dizolvării unor precipitate greu solubile cu schimbători de ioni şi amestecuri de schimbători de ioni.

— E. Hintzsche (Schkopau): Analiza polifosfaţilor cu schimbători de ioni.

— G. Hoffmann şi H. Knaak (Bitterfeld): Probleme de chimie analitică la prepararea zirconiului pentru reactor.

— I. Marquardt (Halle-Wittenberg): Analiza amino-acizilor cu un procedeu cromatografic de analiză în serie, folosind răşini Wolfen.

Grupa I: *Microanalize*

— N. A. Rudnev şi G. I. Molofeeva (Moscova): Cercetarea coprecipitării cationilor pămînturilor rare cu sulfuri.

— M. Jurečeк (Pardubice): Identificarea şi determinarea cîtorva elemente din combinaţii organice cu ajutorul dezagregării cu magneziu.

— G. Pippel (Schkopau): Experienţe dobîndite cu micrometoda pentru determinarea oxigenului după Unterzaucher.

— J. Trompler (Budapesta): Un procedeu microanalitic şi aplicarea lui la cercetarea reacţiilor între H_2O_2, H_2SO_5 şi ionii Mn de diferite trepte de oxidare.

— W. Stolper (Freiberg): Determinarea microanalitică a vanadiului în uleiuri minerale.

Numeroasele referate şi comunicări ţinute de reprezentanţi de seamă ai sectorului analitic din învăţămîntul superior, academie, din institute de cercetări şi mari întreprinderi industriale din Republica Democrată Germană, cum şi din alte ţări şi discuţiile purtate pe marginea lucrărilor au stîrnit un viu interes între participanţi şi au prilejuit un larg schimb de experienţă, dovedind şi pe această cale rolul important care îi revine grupei de specialitate de chimie analitică ca for de consultare şi mijloc de legătură între producţie şi învăţămînt.

SCURTE REFERATE

Pentru prioritate

R. Vasiliev, V. Scînteie şi M. Mangu: **Dozarea rezerpinei din produsele farmaceutice industriale.**

În ultimii ani s-au pus la punct metode de dozare a rezerpinei în mediu neapos, dintre care citäm pe cea după J. Bayer, care foloseşte acidul percloric în acid acetic la indicator cristal violet şi cea prevăzută de Farmacopeea Britanică, în care indicatorul este roşu de chinaldină, reactivii rămînînd aceiaşi. De asemenea s-a pus la punct de J. Bayer o micrometodă cu acid *p*-toluen-sulfonic în cloroform la indicator galben de metil, folosită pentru dozarea rezerpinei din forme farmaceutice şi de Y. L. Szendey.

Studiind dozarea rezerpinei, cercetările noastre ne-au condus la stabilirea următorului procedeu: aproximativ 0,60 g rezerpină cîntărită la balanţa analitică se dizolvă în 20 ml cloroform, se adaugă două picături de metil (soluţie 0,10% în cloroform) şi se titrează cu acid percloric 0,10 *n* în dioxan (echivalent=0,06087). Rezultatele obţinute la dozarea substanţei ($n=12$ determinări; $\alpha=0,95$; $t_\alpha=2,20$) sînt: $M\% = 99,74$; $S_M = \pm 0,04$; $S = \pm 0,14$; $A\% = 99,74 \pm 0,09$.

Aplicînd acest procedeu la dozarea comprimatelor de „Hiposerpil" (produs romînesc), de „Serpasil" (produs elveţian) şi la soluţia „Rausedyl" (produs maghiar) am obţinut rezultate bune, lucrînd cu cantităţi ce conţin aproximativ 5 mg rezerpină, pe care am extras-o în prealabil cu cloroform, titrînd apoi cu o soluţie 0,005 *n* de acid percloric în dioxan (echivalent=0,003043). Pentru comprimate am stabilit experimental că sînt necesare patru extracţii cu cîte 15 ml cloroform, în prezenţă de 2 ml soluţie apoasă de fosfat monopotasic 1 *M* (13,6%), iar pentru soluţia „Rausedyl" sînt suficiente trei extracţii cu cîte 15 ml cloroform. Înainte de titrare extractele cloroformate se usucă pe aproximativ 0,5 g sulfat de sodiu anhidru.

Pentru $n=12$ determinări, $\alpha=0,95$ şi $t_\alpha=2,20$, am obţinut, la dozarea rezerpinei din comprimate, următoarele rezultate:

M (mg / comprimat) $= 0,245$; $S_M = \pm 0,0017$; $S = \pm 0,0056$; A (mg/comprimat)$=0,245 \pm 0,0038$.

M (mg/ml) $= 0,244$; $S_M = \pm 0,0018$; $S = \pm 0,006$;

În cazul soluţiei „Rausedyl":

A (mg/ml) $= 0,244 \pm 0,0039$.

Verificările potenţiometrice efectuate concomitent cu controlul vizual al virajului indicatorului au arătat că acesta coincide cu incrimentul maxim de

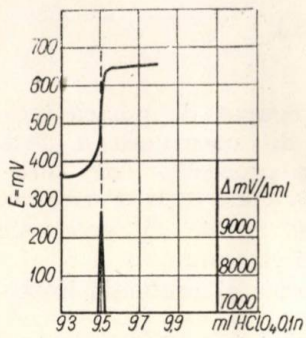


Fig. 1. Controlul potenţiometric la dozarea rezerpinei (semi-micro-cantităţi).

potenţial. Prin procedeul propus de noi, valorile incrimentului maxim sînt mai mari decît cele obţinute prin aplicarea celorlalte metode cunoscute, ceea ce explică rezultatele bune, în special pentru dozarea cantităţilor mici de rezerpină.

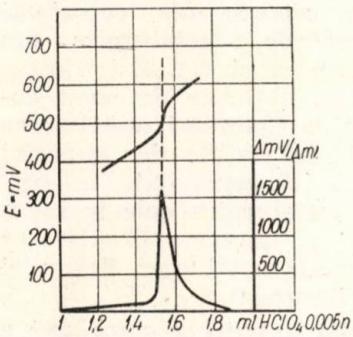


Fig. 2. Controlul potenţiometric la dozarea rezerpinei (micro cantităţi).

Tehnica propusă de noi este simplă, exactă şi rapidă şi poate fi folosită în orice laborator de analize.

Lucrare efectuată în cadrul Institutului de cercetări farmaceutice şi controlul medicamentelor.

R. Socolovschi: **Dozarea plumbului din zinc metalurgic prin titrare complexometrică.**

În literatură se găsesc suficiente date privitoare la titrarea Pb^{2+} cu complexon III. Perfecţionări s-au adus în special în problema folosirii celor mai potriviţi indicatori. Astfel, A Jenickova şi colaboratorii folosesc roşul de pirogalol şi roşul de brompirogalol. J. Vrestal şi colaboratorii determină Pb^{2+} prin metoda fotometrică, titrîndu-l în prezenţa albastrului de Congo briliant. În lucrarea de faţă am folosit negrul eriocrom T, al cărui viraj a fost făcut mai sezisabil prin adăugarea unei cantităţi de complexonat de magneziu. Plumbul fiind legat mai puternic, va pune în libertate o cantitate echivalentă de Mg^{2+}, care la sfîrşitul titrării provoacă un viraj net. Această soluţie a fost folosită şi de O. Borchert.

Este foarte importantă mascarea celorlalte elemente. În mod curent se foloseşte KCN (după H. Flaschka). Pentru a evita precipitarea plumbului, am adăugat acid tartric. Pentru mascarea fierului, am folosit trietanolamina, recomandată de R. Pribil.

Modul de lucru

0,5 g zinc se dizolvă în 5 ml HNO_3 32% şi se îndepărtează oxizii de azot prin fierbere. După răcire se adaugă 20 ml apă, 5 ml acid tartric 10%, 3 ml trietanolamină 20%, 10 ml amoniac 1 : 1, 20 ml KCN 10%, 10 ml soluţie tampon NH_4OH—NH_4Cl (soluţii *n* 1 : 1) şi 2 ml soluţie de complexonat de magneziu 0,5%.

În sfîrşit se adaugă un vîrf de spatulă indicator preparat astfel : se mojarează 1 g negru eriocrom T cu 300 g NaCl.

Se titrează cu complexon III 0,005 *M* adăugat din microbiuretă pînă la trecerea culorii din roşu în albastru.

1 ml complexon III 0,005 $M = 1{,}036$ mg Pb.

O determinare durează maximum 10 min.

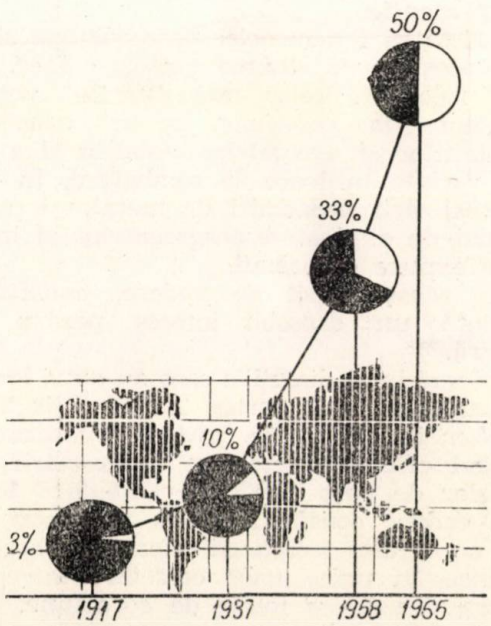
Observaţii

Metoda se poate aplica cu mici modificări şi la dozarea plumbului din aglomerate şi concentrate de zinc, astfel : dizolvarea se face în amestec de HCl şi HNO_3, iar cantitatea de trietanolamină necesară pentru mascarea fierului se măreşte în mod corespunzător.

În tabela 1 redăm cîteva rezultate :

Tabela 1

Materialul	Pb %, STAS 1818-50	Pb %, complexometric
Zn L	0,76	0,73 ; 0,79 ; 0,74 ; 0,80 ; 0,75
Zn Z	1,39	1,34 ; 1,38 ; 1,43 ; 1,36 ; 1,42



Ponderea industriei Uniunii Sovietice şi a celorlalte ţări socialiste în producţia industrială mondială.

CONSFĂTUIREA „COROZIUNEA ŞI COMBATEREA EI"

În zilele de 18—19 decembrie 1959 s-a desfăşurat la Bucureşti prima consfătuire pe ţară, cu tema *„Coroziunea şi combaterea ei"*, consfătuire organizată de Secţia de chimie a Consiliului Central ASIT — Comisia de coroziune sub conducerea tov. ing. H. Landau.

La această consfătuire s-au întrunit oameni de ştiinţă, ingineri şi tehnicieni din institutele de cercetări ale Academiei R.P.R., institutele de învăţămînt superior, din institutele de cercetări şi proiectări departamentale, *din întreprinderile tuturor ramurilor industriale*, pentru a dezbate problemele în legătură cu fenomenele de coroziune ivite în *toate* ramurile economiei naţionale şi mijloacele de combatere ale acestora.

Lucrările consfătuirii au fost deschise de tov. prof. dr. Ştefan Nădăşan, vicepreşedinţele Consiliului Central ASIT. S-a arătat că în etapa actuală de dezvoltare a tehnicii, cînd utilizarea metalelor în toate ramurile economiei s-a extins foarte mult, pierderile mondiale de metal datorită coroziunii se cifrează la circa 40 milioane t/an iar la noi la cîteva zeci de mii tone anual, constituind o problemă, căreia trebuie să i se acorde o deosebită atenţie.

Varietatea fenomenelor de coroziune şi apariţia acestora în diverse sectoare face necesară folosirea celor mai diferite materiale rezistente la coroziune, pentru construcţia instalaţiilor şi agregatelor metalice şi a celor mai variate mijloace de combatere, în vederea realizării economiei de metal, şi măririi duratei de exploatare a agregatelor şi instalaţiilor expuse coroziunii.

Din acest punct de vedere, consfătuirea prezintă un deosebit interes pentru ţara noastră.

Referatele şi discuţiile care au avut loc s-au preocupat atît de partea tehnico-ştiinţifică a problemei, cît şi de partea organizatorică, privind eficienta rezolvare a depistării fenomenelor de coroziune şi a combaterii lor.

În cadrul consfătuirii s-au prezentat referate cu carcter teoretic şi referate cu rezultate practice în urma unor cercetări întreprinse asupra diferitelor forme de coroziune.

Referatul *„Importanţa combaterii coroziunii în economia naţională, mijloacele de protecţie anticorosivă"* al tov. conf. Gh. Hagymaş, candidat în ştiinţe tehnice, a tratat importanţa economică a combaterii coroziunii şi aspectele teoretice necesare cunoaşterii complete a fenomenului coroziunii şi a metodelor celor mai adecvate de protecţie.

Alt referat care s-a ocupat de partea teoretică a fenomenelor de coroziune a fost *„Concepţii noi în teoria proceselor de coroziune"*, prezentat de tov. conf. Gh. Facsko.

Referatele cu caracter tehnic şi economic s-au grupat în categorii, şi anume :

1. Coroziunea atmosferică şi protecţia împotriva ei.
2. Coroziunea subterană şi combaterea ei.
3. Coroziunea şi combaterea ei în medii neutre şi slab agresive.
4. Coroziunea chimică, coroziunea în medii puternic agresive şi combaterea lor.
5. Cazuri speciale de coroziune.

Referatul *„Unele aspecte ale coroziunii atmosferice în centrele metalurgice din R.P.R."*, ing. I. Cornea şi St. Zamîrca, a prezentat rezultatele obţinute de acest colectiv de la Centrul de Cercetări metalurgice al Academiei R.P.R., la staţiile de încercări la coroziunea atmosferică, amenajate în centrele siderurgice şi metalurgice cele mai importante din R.P.R., şi anume : Combinatul Hunedoara, Combinatul metalurgic Reşiţa şi Uzinele 23 August Bucureşti.

Referatul *„Protecţia împotriva coroziunii a construcţiilor metalice în industria chimică"*, ing. Paula Schärf — IPROCHIM — a avut ca obiect prezentarea metodelor celor mai eficiente pentru protecţia în bune condiţiuni a construcţiilor metalice. În acest sens, lucrarea s-a preocupat de proiectarea justă a construcţiilor metalice de pregătirea suprafeţelor în vederea protejării şi de toate sortimentele de lacuri şi vopsele necesare unor bune protejări. Referatul a analizat şi problema organizării lucrărilor de protecţie pentru construcţiile metalice.

Referatul *„Cercetări asupra rezistenţei la oxidare şi la coroziune a fontelor cu grafit nodular aliate cu siliciu"*, ing. T. Dumitrescu a prezentat cercetările efectuate în cadrul Centrului de Cercetări Metalurgice în scopul obţinerii de fonte care să întrunească atît o rezistenţă mare la oxidare sau la coroziune cît şi proprietăţi mecanice superioare, prin aliere şi prin tratamentul fontei lichide cu magneziu.

Referatul *„Grunduri reactive"* — ing. C. Robu şi ing. C. Voiculescu a expus rezultatele obţinute de acest colectiv din cadrul L.C.C.L.C. în realizarea grundului reactiv pe bază de polivinil butirol-cromat de zinc-acid fosforic, denumit washprimer, care spre deosebire de alte grunduri anticorosive, la o grosime de peliculă de cîţiva microni, conferă

suprafeţei o remarcabilă rezistenţă la coroziune, o aderenţă şi durabilitate bună.

„Pigmentul de protecţie anticorosivă pe bază de cărbune activ"—conf. dr. ing. E. Kimmel şi ing. R. Lörincz-Linsker.

Referatul *„Metalizarea prin pulverizare ca mijloc de protecţie contra coroziunii"* — ing. V. Marcu a prezentat studiile întreprinse de institutul de mecanică aplicată „Traian Vuia" în privinţa aplicării metalizării prin pulverizare. Acest colectiv a efectuat şi studii asupra modului cum se comportă la coroziune straturile de oţel pulverizat. Din aceste studii s-a ajuns la concluzia că se pot utiliza straturi de oţel pulverizat în locul metalelor neferoase, ca grund pentru vopsele, cu mari avantaje economice.

„Combaterea coroziunii metalelor feroase în perioada de depozitare" — ing. E. Iliescu şi ing. M. Focşeneanu — ICEM. S-au prezentat rezultatele obţinute privind comportarea oţelurilor OL 38, ST_3, ST_0 la coroziune atmosferică şi eficacitatea amestecurilor de protecţie pe bază de produse petrolifere şi inhibitori.

Referatul *„Protecţia suprafeţelor prin vopsire şi protecţia temporară în industria metalurgică pentru construcţii de maşini"* — prezentat de ing. V. Negrescu, a analizat modul de protecţie a suprafeţelor metalice în funcţie de climat, problemă care prezintă o mare importanţă în special pentru utilajele ce se exportă în ţări cu climat diferit de al ţării noastre.

„Protecţia contra coroziunii a conductelor de ţiţei şi gaze şi a rezervoarelor de depozit" — ing. M. Ciortea. S-au arătat principiile şi metodele care au stat la baza execuţiei lucrărilor de combatere a eroziunii la conductele magistrale prin protecţie catodică.

„Influenţa curenţilor de dispersie în procesul de corodare a instalaţiilor subterane" — prof. dr. N. Botan. Pe baza consideraţiilor teoretice privind coroziunea electrochimică a instalaţiilor subterane, s-au expus metodele de limitare a posibilităţilor de apariţie a curenţilor de dispersie şi metodele de reducere a acţiunii acestor curenţi asupra instalaţiilor subterane. S-au expus şi măsurile luate în oraşul Iaşi, în vederea limitării acţiunii acestor curenţi.

„Combaterea coroziunii la instalaţiile de cazane cu abur şi metodele de combatere" — ing. L. Negulescu. S-au prezentat o serie de cazuri de avariere datorită fenomenelor de coroziune, măsurile care au fost luate, precum şi planul de lucru al ISCIR-ului în viitor.

„Fenomenele de coroziune la cazanele locomotivelor cu abur şi metode de combatere" — chim. F. Iliescu-I.C.M.T.Tc. Referatul a prezentat experimentările efectuate la exploatarea feroviară asupra unei serii de cazane de locomotivă, precum şi unele măsuri de protecţie.

„Un nou inhibitor pentru reducerea coroziunii provocată de apele acide ce provin din distilarea primară a ţiţeiului" — ing. O. Radovici. În această lucrare s-a descris prepararea şi modul de acţiune al unui nou inhibitor, sulfura de xilenil, care are o acţiune bună în combaterea coroziunii în soluţii de electroliţi la temperaturi ridicate.

„Problema coroziunii în construcţii navale" — ing. Gh. Mihail M.T.Tc. În lucrare s-au prezentat realizările de la noi din ţară în domeniul vopselelor marine şi s-au făcut recomandări în privinţa sortimentelor necesare.

S-au discutat procedeele cele mai adecvate de pregătire a suprafeţelor înaintate de vopsire. De asemenea, s-au prezentat propuneri cu privire la rezolvarea acestor probleme.

„Cercetări asupra influenţei adaosurilor de acid citric în procesul de coroziune al cutiilor de conserve confecţionate din tablă cositorită în mediu apos conţinînd bioxid de sulf" — ing. V. Giuran. Referatul a prezentat rezultatele încercărilor făcute în vederea cunoaşterii influenţei adaosului de acid citric în procesul de coroziune al cutiilor de conserve confecţionate din tablă cositorită în mediu apos, conţinînd bioxid de sulf.

„Oxidarea metalelor la temperaturi ridicate" — prof. dr. D. Cismaru. Lucrarea a expus problemele de oxidare de metale la temperaturi ridicate şi care aparţin domeniilor de coroziune chimică. S-au arătat bazele ştiinţifice ale teoriei oxidării metalelor precum şi mijloacele de atenuare a fenomenului de oxidare a metalelor şi aliajelor la temperaturi ridicate

„Probleme de coroziune în industria antibioticelor" — ing. C. Pall şi ing. I. Nistor. Referatul a prezentat aspectele formelor de coroziune ce apar în producţia de antibiotice şi realizările obţinute în protecţia contra coroziunii, realizări ale fabricii în care s-a înfiinţat un sector special de combatere a coroziunii.

„Date asupra combaterii coroziunii în Industria Chimică Farmaceutică nr. 4" — ing. N. Murgu. S-au prezentat cazurile de coroziune, măsurile de protecţie luate, precum şi propuneri în vederea îmbunătăţirii protecţiei contra coroziunii.

„Procedee şi sisteme de protecţie împotriva coroziunii, aplicate în lucrările de construcţii, montaj şi întreţinere ale uzinei Năvodari" — N. Grădinaru, ing. N. Popescu şi ing. Al. Vieru. S-au prezentat alegerea, aplicarea şi menţinerea în mod continuu în exploatare a unor materiale corespunzătoare şi acoperirile

de protecţie făcute în vederea combaterii coroziunii, în mediul puternic agresiv, care există în fabricaţia acidului sulfuric şi superfosfatului.

„Coroziunea fierbătoarelor în industria celulozei şi hîrtiei" — ing. P. Mihăilescu şi ing. H. Nacu şi referatul *„Materiale anticorosive folosite în instalaţiile procedeului sulfit pentru fabricarea celulozei"* — ing. Gh. Gavrilescu. Lucrările au prezentat preocupările întreprinderii „Steaua Roşie"-Bacău în cercetarea diferitelor forme de coroziune apărute în cursul procesului tehnologic şi mijloacele de protecţie utilizate.

„Măsuri de protecţia construcţiilor în industria chimică contra coroziunii"—ing. A. Mohr, IPROCHIM. Referatul a avut ca obiect discutarea problemelor de coroziune care intervin în construcţiile de beton, beton armat şi zidărie. S-au prezentat soluţiile în vederea unei protecţii anticorosive adecvate.

„Probleme de coroziune în tehnica nucleară" dr. ing. L. Ciplea. În lucrare s-au prezentat aspectele coroziunii, care apar în tehnica nucleară şi care interesează în mod special buna exploatare a reactorului.

Referatul a tratat: particularităţile proceselor de coroziune în tehnica nucleară, influenţa radiaţiilor nucleare asupra coroziunii şi utilizarea radioizotopilor în studierea coroziunii.

În referatul *„Realizări ale întreprinderii „Anticoroziv"* s-au prezentat amplu realizările acestei întreprinderi, singura specializată în domeniul producţiei anticorosive, precum şi perspectivele de dezvoltare a întreprinderii, respectiv a sortimentelor de produse ce se vor fabrica.

*

Pe baza lucrărilor prezentate s-au purtat discuţii în legătură cu realizările din ţara noastră, dar în special în legătură cu măsurile ce trebuie luate în domeniul combaterii coroziunii.

Consfătuirea s-a încheiat cu un proiect de recomandări din care prezentăm cele mai importante propuneri:

1. Comitetul de Stat al Planificării să studieze în colaborare cu Academia R.P.R. înfiinţarea unei Comisiuni de Coroziune pe lîngă Prezidiul Academiei R.P.R., care să îndrumeze şi să coordoneze activitatea în acest domeniu pe plan republican în vederea reducerii pierderilor de metal prin coroziune şi prelungirea duratei de exploatare a instalaţiilor prin mijloace potrivite de prevenire şi combatere a coroziunii.

2. Ministerul Industriei Grele să ia următoarele măsuri:

a) să organizeze şi să intensifice fabricarea materialelor anticorosive *metalice* de calitate. de mare consum pentru nevoile tuturor sectoarelor economiei (oţeluri inoxidabile, aliate, fonte cu siliciu sau crom, fonte cu grafit nodular, aliaje de aluminiu, bronzuri cu aluminiu, siliciu, mangan, sîrmă de aluminiu, sîrmă pentru lucrările de metalizare cu zinc, etc.);

b) să organizeze fabricarea vaselor emailate necesare industriei chimice;

c) să înfiinţeze mai multe staţii de metalizare prin pulverizare pentru protecţia suprafeţelor metalice contra coroziunii.

3. Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei să ia următoarele măsuri:

a) să studieze posibilitatea organizării combaterii coroziunii la conductele din schelele petrolifere în vederea prelungirii duratei de exploatare a acestora şi a evitării pierderilor de ţiţei datorită accidentelor provocate de coroziune;

b) să intensifice cercetările pentru protecţia coroziunii echipamentelor de fund;

c) să lărgească producţia sortimentelor de materiale anticorosive de calitate necesare lucrărilor de protecţie contra coroziunii în funcţie de necesităţile consumatorilor (mase plastice produse peliculogene, materiale de tip grafal, carbadez etc., chituri speciale, săruri pentru diverse tratamente anticorosive, inhibitori, etc.);

d) să înfiinţeze pe lîngă L.C.C.L.C. cursuri practice de scurtă durată pentru pregătirea suprafeţelor în vederea aplicării produselor peliculogene în condiţii optime, cursuri la care vor participa delegaţi ai întreprinderilor industriale din întreaga ţară, *măsură condiţionată de înfiinţarea prealabilă* a unei secţii speciale de aplicare a produselor peliculogene în cadrul acestui laborator;

e) să extindă profilul de activitate al întreprinderii „Anticoroziv" în funcţie de necesităţile diferitelor ramuri ale economiei pentru lucrările de protecţie contra coroziunii.

4. Ministerul Învăţămîntului şi Culturii să introducă în planul de învăţămînt al *tuturor* facultăţilor tehnice un curs *special* de coroziune cu parte teoretică, practică şi lucrări de laborator adecvate specificului fiecărei facultăţi şi cu o durată de cel puţin un semestru.

5. Toate ministerele industriale să ia următoarele măsuri:

a) să organizeze în cadrul *unităţilor industriale* un colectiv *special* cu pregătire corespunzătoare dependent de inginerul şef, *dotat cu mijloacele necesare* avînd sarcina de a executa în mod planificat prin planul tehnic al uzinei, departamentului sau prin Planul Tehnic de Stat următoarele:

— lucrările pentru prevenirea proceselor de coroziune în întreaga fabrică (inclusiv suprafeţele metalice exterioare, depozitele de materii prime, produse intermediare şi produse finite, ambalaje, clădiri industriale);

— depistarea sistematică a proceselor de coroziune;

— combaterea imediată a proceselor de coroziune acolo unde acestea s-au produs, prin antrenarea în rezolvarea acestor probleme, după

caz, a laboratoarelor uzinale, a institutelor de cercetări departamentale de învățămînt superior sau a Academiei R.P.R. și a întreprinderii de specialitate „Anticoroziv" ;

— înființarea unei evidențe cu caracter tehnic și economic pentru urmărirea permanentă a proceselor de coroziune din întreprindere ;

b) să numească în cadrul ministerelor în direcțiile generale și direcțiile funcționale un responsabil pentru problemele de coroziune ;

c) să organizeze nuclee de cercetare în domeniul coroziunii în cadrul institutelor de cercetări departamentale, *dotate cu mijloacele necesare* pentru a rezolva problemele în acest domeniu și care vor fi înscrise în planul de lucru al institutelor ;

d) să organizeze colective speciale pentru problemele de coroziune în institutele de proiectare ;

e) să organizeze colective speciale pentru problemele de coroziune în întreprinderile de construcții și montaj ;

f) să înscrie în „tematica de inovații" probleme de coroziune din cadrul întreprinderilor sau sectoarelor ;

g) să introducă în planul de învățămînt al școlilor medii tehnice un curs de coroziune ;

h) să organizeze în unitățile industriale ședințe periodice de referate pentru informarea muncitorilor, tehnicienilor, inginerilor asupra coroziunii și combaterii acesteia în vederea ridicării nivelului tehnic în acest domeniu.

i) să organizeze schimburi de experiență periodice între diferitele unități industriale din cadrul aceluiași sector cu participarea institutelor de proiectare și cercetare respective ;

j) să organizeze în întreprinderi, institute de cercetări și proiectări și minister prelucrarea materialului acestei consfătuiri, material care va fi editat într-un volum de către I.D.T.

6. Direcția Generală pentru Energie, Metrologie, Standarde și Invenții să elaboreze prin :

a) Oficiul de Stat pentru Standarde, standarde pentru încercările de coroziune și să completeze standardul privitor la „Ambalaje și marcare" cu condiții obligatorii de protecție contra coroziunii acolo unde este cazul ;

b) ISCIR, metode pentru controlul coroziunii recipienților sub presiune și al eficacității mijloacelor de protecție al acestora contra coroziunii.

7. „Comisia de coroziune" din Secția de Chimie a Consiliului Central ASIT să ia următoarele măsuri :

a) să extindă și să adîncească colaborarea cu toate ramurile industriale, cu toate secțiile de specialitate din cadrul Consiliului Central ASIT și filiale ;

b) să organizeze consfătuiri pe cercuri ASIT și regiuni pe diferite ramuri industriale ;

c) să organizeze ședințe de comunicări tehnico-științifice ;

d) să facă propuneri pentru editarea unei reviste speciale ASIT pentru problemele de coroziune ;

e) în colaborare cu I.D.T. sau Editura Tehnică să editeze un manual cu privire la coroziune și combaterea ei ;

f) să intensifice publicitatea în jurul acestei probleme prin gazeta „Tehnica Nouă" și revistele ASIT, prin filme și diafilme și prin referate periodice în cadrul cercurilor ASIT din întreprinderile și secțiile de specialitate din filiale ;

g) să dezvolte legăturile cu organizațiile de coroziune din străinătate pentru un schimb de experiență cît mai eficient ;

h) să editeze materialele prezentei consfătuiri ;

i) să urmărească prelucrarea materialelor prezentei consfătuiri în întreprinderi, institute de cercetări și proiectări și ministere.

*

Participanții la consfătuire își exprimă convingerea că aplicarea în practică a acestor recomandări va contribui la rezolvarea eficientă a problemelor privitoare la coroziune și mijloacele moderne de combatere ale acesteia ceea ce va conduce la o economie de metal prin reducerea pierderilor de metal datorite coroziunii cum și la prelungirea duratei de funcționare a instalațiilor prin mijloace potrivite de combatere a coroziunii, măsuri ce vor avea ca efect final reducerea prețului de cost al produselor fabricate.

În ziua de 12 decembrie 1959, a avut loc consfătuirea comună a secțiilor de mine și chimie-metalurgie ale Filialei ASIT din Baia-Mare.

Încadrîndu-se în planul de muncă al filialei, referatele prezentate au avut drept scop examinarea condițiilor de prelucrare optimă a concentratelor metalifere, îmbunătățirea randamentelor de extracție și implicit lărgirea bazei de materii prime pentru industria noastră metalurgică în plină dezvoltare. Au fost prezentate următoarele referate :

1. Diferite variante de prelucrare a piritelor aurifere de tip Săsar, ing. P. Benedek.

2. Condițiile de obținere si valorificare a piritelor sărace în sulf, dr. E. Koncz.

3. Condițiile tehnico-economice ale prelucrării concentratelor cuproase, ing. V. Duțu.

4. Separarea concentratelor complexe plumbo-cuproase, ing. N. Vasilov și ing. P. Vlad.

5. Încercări cu izotopi radioactivi la Uzinele „Gh. Gheorghiu-Dej" sub îndrumarea secției de radiochimie a ICECHIM-ului, ing. E. Steckl.

Asistența numeroasă a urmărit cu interes lucrările expuse, exprimîndu-și convingerea —

atît în cadrul discuţiilor purtate, cît şi în rezoluţia adoptată — că organizarea periodică de către secţiile interesate a unor consfătuiri comune este foarte indicată, ele constituind o garanţie sigură a eficacităţii muncii pentru ansamblul problemei.

ALEGEREA NOULUI BIROU AL CERCULUI DE CHIMIE ASIT INTERUNIVERSITAR IAŞI

În ziua de 28 noiembrie 1959 a avut loc, în amfiteatrul Institutului Politehnic din Iaşi, şedinţa cercului de chimie ASIT constituit din inginerii şi chimiştii Facultăţii de Chimie Industrială (a Institutului Politehnic), Facultăţii de Chimie a Universităţii A. I. Cuza şi ai Institutului de Chimie P. Poni din Filiala Iaşi — Academia R.P.R.

Ordinea de zi a şedinţei a fost următoarea :

1. Darea de seamă asupra activităţii cercului în perioada 1 octombrie 1958—28 noiembrie 1959.
2. Alegerea noului birou al cercului.
3. Proiectul de hotărîri pe care să se axeze viitoarea activitate a cercului.

Prezidiul şedinţei a fost constituit din tovarăşii : prof. Gh. Alexa, prof. C. Calistru — decanul Facultăţii de Chimie Industrială, prof. Gh. Cotruţ, prof. Gh. Burlacu şi conf. C. Branişte. Lucrările şedinţei au fost conduse de conf. C. Branişte — şeful secţiei Chimie din Filiala Regională ASIT — Iaşi.

Din darea de seamă a reieşit o serie de realizări frumoase ale membrilor cercului, şi anume

— Sprijin tehnic dat unor întreprinderi, ca : fabrica de antibiotice Iaşi (sprijin în sinteza unor precursori ai vitaminei B_{12} şi în alte probleme), fabrica de zahăr Roman, fabrica de celuloză „Reconstrucţia"-P. Neamţ (a efectuat cercetări în staţia pilot a catedrei de celuloză), fabrica de tananţi „Argeşul".

— Studii pentru introducerea micii mecanizări în unele întreprinderi, ca : fabrica de ţigarete Iaşi, fabrica de spirt „Poetul Neculiţă"-Iaşi.

— Efectuarea de analize pentru Cooperativa „Proletarul", I.R.T.A., Fructexport, fabricile de tanante „Vişău" şi „Argeşul".

— Ţinerea de referate la fabrica de tananţi „Argeşul".

— Conferinţe, excursii (Săvineşti, Borzeşti).

— Articole la revistele ASIT de Chimie şi Celuloză şi Hîrtie.

S-au scos în evidenţă o serie de lipsuri, de exemplu colaborarea cu unele întreprinderi este încă nesatisfăcătoare ; de asemenea, s-a arătat că o serie de conferinţe programate nu s-au ţinut şi nu s-au făcut suficiente eforturi de către membrii biroului pentru înscrierea de noi membri şi pentru realizarea abonamentelor la Tehnica Nouă.

Darea de seamă a fost urmată de vii discuţii la care au participat : prof. C. Calistru, prof. T. Săveanu, conf. Gh. Botez, prof. Gh. Alexa, lector I. Oprea şi conf. I. Curievici, care au accentuat necesitatea dezvoltării relaţiilor cu întreprinderile şi cercurile ASIT din fabricile cu specificul secţiilor Facultăţii de Chimie Industrială şi au arătat importanţa ţinerii în cadrul cercului a unei serii de conferinţe-lecţii, legate de automatizare, radiochimie etc.

În noul birou al cercului au fost aleşi : prof. Gh. Burlacu, şef de lucrări C. Leonte, lector D. Feldman, asistent R. Tudose, asistent M. Păstrăvanu.

Proiectul de hotărîri întocmit în baza discuţiilor purtate prevede sarcinile de viitor ale cercului, axate pe dezvoltarea relaţiilor cu cercurile din întreprinderi, invitarea inginerilor din producţie pentru a ţine conferinţe în facultăţi, excursii de documentare şi sprijin tehnic, conferinţe, noi înscrieri în ASIT, şi abonamente la publicaţiile ASIT.

În zilele de 24—25 martie a.c. va avea loc la cercul ASIT al Combinatului Chimic nr. 1 o consfătuire organizată de Comisia de Coroziune din cadrul Secţiei de Chimie a Consiliului Central ASIT în colaborare cu Secţia de Chimie a Filialei Or. Stalin şi cercul ASIT al Combinatului Chimic nr. 1, cu tema: *Coroziunea şi combaterea ei în industria azotului şi a produselor organice de sinteză fabricate la Combinatul Chimic nr. 1.*

Secţia de Chimie — Comisia de Radiochimie — în colaborare cu Institutul de Fizică Atomică organizează în zilele de 7—8 martie a.c. o consfătuire cu tema : *Utilizarea radioizotopilor în cercetare şi în industria chimică.*

DIN ACTIVITATEA ŞTIINŢIFICĂ A CADRELOR DIDACTICE DE LA FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ TIMIŞOARA

În zilele de 28—29 noiembrie 1959 a avut loc sesiunea de comunicări ştiinţifice a cadrelor didactice din Institutul Politehnic Timişoara. La lucrările sesiunii au participat delegaţi şi invitaţi ai institutelor şi întreprinderilor din localitate.

În cadrul Secţiei a IV-a, Facultatea de Chimie Industrială, s-au prezentat un număr de 19 lucrări care reflectă preocupările ştiinţifice ale cadrelor didactice. Comunicările şi discuţiile principiale susţinute au scos în evidenţă necesitatea ca diferitele aspecte teoretice, chimice, tehnologice şi economice să fie axate pe nevoile actuale ale producţiei.

O bună parte din cadrele didactice au abordat în tematica ştiinţifică probleme legate direct de producţie, în lumina documentelor plenarei C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958. Prin temele expuse s-a căutat să se vină în ajutorul celor mai variate ramuri din industria şi economia naţională, ca : industria chimică, metalurgică, a materialelor de construcţii, agricultură etc.

Printre lucrările interesante prezentate amintim : *„Contribuţii la studiul descompunerii termice în stare fluidizată a carbonatului de calciu precipitat"*. În această lucrare se preconizează atît recuperarea deşeurilor de carbonat de calciu, rezultate în diverse industrii, cît şi generalizarea aplicării procedeului de descompunere termică în stare fluidizată, pentru obţinerea oxidului de calciu.

De asemenea, lucrările intitulate *„Dehidrogenarea alcoolului izopropilic în prezenţa contactelor mixte de cupru"*, *„Un nou compus al acidului nicotinic cu acţiune bacteriostatică şi antimălurică"* au abordat probleme importante ale economiei noastre.

Alte lucrări mai importante au rezolvat probleme din domeniul schimbătorilor de ioni din cărbunii sulfonaţi din Banat, din domeniul coloranţilor organici, din domeniul unor răşini amil-fenolice solubile în uleiuri vegetale, din domeniul materialelor de construcţii referitor la cuarţitul de Tomeşti, o nouă metodă de dozare a toriului cu hipofosfat de sodiu şi altele.

Lucrările prezentate au stîrnit un viu interes printre participanţi, dînd naştere la discuţii susţinute, remarcîndu-se cu acest prilej participarea activă a cadrelor tinere.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

ALIAJE NOI ALE TITANULUI Aliajele metalelor nobile, din grupa platinei, cu titan, sînt rezistente la coroziune atît în mediu reducător, cît și în mediu oxidant. Acest fapt este foarte important, deoarece titanul fără aceste adaosuri nu rezistă decît în mediu oxidant. La obținerea aliajelor se întrebuințează 0,1—0,2% metal nobil, de obicei paladiu, care este metalul cel mai ieftin din grupa platinei. Proprietățile fizice, ca de exemplu rezistența la tracțiune sau ductilitatea titanului, rămîn neschimbate la un adaos de 0,1% paladiu. Aliajul titan-paladiu este similar din punct de vedere al rezistenței chimice tantalului, fără a atinge însă complet proprietățile acestuia.

Aliajul titan-paladiu se obține prin amestecarea celor două metale sub formă de praf și sinterizarea prafului presat într-o atmosferă inertă. 03—1—007

O NOUĂ METODĂ DE OBȚINERE A TITANULUI METALIC ȘI A COMPUȘILOR DE TITAN Au fost studiate metodele de obținere a tetraclorurii de titan, a titanului metalic și a bioxidului de titan din minereurile de titan de calitate inferioară. În acest scop a fost întrebuințat ilmenitul.

S-a elaborat un procedeu de clorurare la rece a soluției obținute din ilmenit cu ajutorul acidului sulfuric, printr-un adaos de acid clorhidric și clorură de potasiu, la temperatura de 0°C. Se obține clorotitanat de potasiu, sub formă de precipitat cristalin.

Prin descompunerea clorotitanatului de potasiu la 300—500°C într-un cuptor tubular, se obține tetraclorura de titan. Titanul metalic se poate prepara în procedeu continuu dintr-un amestec brichetat de praf de magneziu și clorotitanat de potasiu conform reacției :

$$K_2TiCl_6 + 2\ Mg \longrightarrow 2\ KCl + 2MgCl_2 + Ti$$

Bioxidul de titan rutilic a fost obținut dintr-o soluție apoasă de clorotitanat de potasiu neutralizat, la încălzire la 80°C, timp de 30 minute.

Cu ajutorul metodei descrise se pot obține produse mai pure, din cauză că clorotitanatul de potasiu cristalin este suficient de pur. Rentabilitatea procedeului este asigurată prin faptul că se pot folosi minereuri ieftine, precum și prin folosirea acidului clorhidric care rezultă ca produs secundar la clorurarea compușilor organici, în loc de clor gazos. 03—1—008

UN NOU AGENT DE FLUORURARE Pentafluorura de bismut topită este cel mai puternic agent de fluorurare cunoscut pînă în prezent. Pentafluorura de bismut, un compus cristalin incolor, se descompune în prezența umidității. Ea se descompune la temperatură ridicată, dar poate fi stabilizată cu ajutorul fluorurilor metalelor alcaline, probabil din cauza formării anionului $(BiF_6)^-$.

Pentafluorura de bismut transformă tetrafluorura de uraniu în hexafluorură și fluorurează halogenii prin formare de halogenuri fluorurate.

Pentafluorura de bismut se obține după o nouă sinteză prin reacția bismutului topit cu fluor gazos, la temperatura de 600°C, la o presiune de 1 500 mm col Hg. 03—1—009

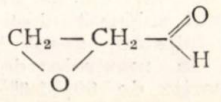
Chimie organică

OBȚINEREA HIDROCARBURILOR FLUORURATE, DIRECT DIN CĂRBUNE Cărbunele de calitate inferioară poate fi transformat direct în produse halogenate, cu ajutorul trifluorurii de clor. FCl_3 diluată cu azot trece printr-un strat de cărbune măcinat, la 360°C, cu o viteză de 500 ml/min. Se formează, ca produs principal un ulei cu un conținut de 25% carbon, 65% fluor și 7% clor ; 80% din uleiul obținut distilă în interval de 150—350°C. Se obțin, de asemenea, compuși ceroși și o cantitate mică de rășină termoplastică.

Produsele obținute, cu un conținut ridicat în fluor, au proprietăți asemănătoare cu hidrocarburile perfluorurate. Ele sînt stabile la temperaturi ridicate, sînt greu inflamabile, hidrofobe și au o greutate specifică mare. 03—2—007

UN NOU ADITIV PENTRU BENZINĂ S-a observat că un adaos de acetat de terțiar-butil are un efect sinergetic asupra tetraetilului de plumb. Printr-un adaos de 0,75 vol%, acetat de terțiar-butil la o benzină care conține circa 0,75 vol% tetraetil de plumb, avînd o cifră octanică de 100, cifra octanică se ridică la 101. 03—2—008

NOUA SINTEZĂ A GLICIDALDEHIDEI Glicidaldehida a fost obținută prin epoxidarea alcalină a acroleinei cu apă oxigenată. Glicidaldehida este cel mai mic compus posibil, care conține în molecula lui, pe lîngă o grupă epoxidică și una aldehidică. El este foarte reactiv, datorită prezenței celor două grupări :



și poate fi folosit pentru diverse sinteze, de exemplu la obținerea lactaldehidelor substituite în poziție β, la sinteza expoxialdiminelor etc. 03—2—009

LUBRIFIANȚI REZISTENȚI LA TEMPERATURI ÎNALTE Eterii polifenolici, ca de exemplu eterul bis-*m*- fenoxifenilic, eterul *m*- fenoxifenil-*p*-fenoxifenilic, 1-(*p*-terțiar-butil-fenoxi)-4-fenoxibenzenul și 1-(*p*-α-cumilfenoxi)-4-fenoxibenzenul pot fi folosiți ca lubrifianți acolo unde se cere o rezistență la temperaturi înalte, deoarece acești compuși se descompun la tem-

peraturi de 430—460°C. Pe lîngă această stabilitate termică, ei au o rezistenţă foarte bună faţă de radiaţiile nucleare.

Datorită acestor proprietăţi, eterii polifenolici pot fi folosiţi ca lichide hidraulice rezistente la temperaturi înalte, ca grăsimi rezistente la radiaţii şi la temperaturi înalte, ca mediu de transfer pentru căldură şi ca lichide de răcire pentru reactoare nucleare.

Aceşti compuşi pot fi sintetizaţi cu ajutorul metodei Ullmann de eterificare, din fenoli şi halogenuri de aril cu hidroxid de potasiu, în prezenţa prafului de cupru. 03—2—010

EPOXILAREA OLEFINELOR Hidrocarburile olefinice pot fi epoxilate cu ajutorul acidului mono-persuccinic :

$$HO — CO — CH_2 — CH_2 — CO — OOH$$

în soluţie de dimetil-formamidă. Acidul mono-persuccinic se obţine uşor din acid succinic şi perhidrol. Reacţia de epoxilare are loc mai uşor dacă se adaugă amestecului o cantitate de 10% H_2O_2. Ca produs secundar se formează glicolul corespunzător. 03—2—011

ÎNTREBUINŢAREA COMPUŞILOR ORGANO-METALICI CA ADITIVI ÎN LUBRIFIANŢI A fost efectuat un studiu sistematic asupra comportării unor compuşi organo-metalici ca adaosuri la lubrifianţi, şi anume : tetraetil de plumb, metil-ciclopentadienil-mangan-tricarbonil şi sulfură de *n*-dibutil-staniu. S-a putut constata că aceşti compuşi au un efect de reducere a uzurii părţilor metalice unse. Eficacitatea lor creşte paralel cu concentraţia lor şi cu duritatea suprafeţei unse. În anumite condiţii s-a putut observa o micşorare a fricţiunii. 03—2—012

O NOUĂ METODĂ DE OBŢINERE A ANTRACHINONEI Antrachinona a fost obţinută folosind ca materii prime naftalină şi butadienă. Naftalina se oxidează catalitic, într-un reactor cu pat fix, obţinîndu-se naftochinonă, care apoi se transformă, prin condensare cu butadienă. O instalaţie industrială pentru fabricarea antrachinonei după această metodă este în curs de construcţie. 03—2—013

Chimie analitică

DETERMINAREA ULTRAMICROANALITICĂ A SULFULUI A fost elaborată o metodă rapidă pentru determinarea cantităţilor de μg de sulf în hidrocarburi neolefinice. Sulful se reduce şi se transformă în sulfură de nichel, cu ajutorul nichelului Raney. Printr-un adaos de acid, se eliberează hidrogen sulfurat, care este absorbit de o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, amestecată cu acetonă. Hidrogenul sulfurat absorbit se titrează cu acetat mercuric, folosind, drept indicator, ditizonă.

Sulful prezent în mostrele de analizat a fost găsit într-o proporţie de $99 \pm 1{,}6\%$. Prezenţa hidrocarburilor olefinice, chiar în concentraţii de 2%, cauzează greşeli apreciabile. Durata unei analize este de circa 1,5 ore şi se pot determina cantităţi de 5γ S într-o probă de 50 g, adică 0,5 părţi la milion. Se descrie aparatul folosit la analiză. 03—3—006

UTILIZAREA TERMOBALANŢEI ÎN ANALIZA SOLULUI ŞI A ARGILEI S-a studiat, cu ajutorul termobalanţei, un număr mare de soluri de diferite provenienţe, precum şi carbonaţi anorganici, argile relativ pure şi soluri la care s-au adăugat carbonaţi şi argilă. Utilizările cele mai importante ale termogravimetriei sînt determinarea umidităţii higroscopice a substanţelor organice şi a carbonaţilor în sol şi a apei chimic legate în argilă.

S-a utilizat o termobalanţă avînd o sensibilitate de 0,1 mg şi probele de analizat au fost încălzite într-un creuzet de platină. Au fost analizate probe de 50—300 mg, fin pulverizate.

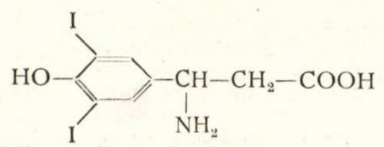
Sînt descrise metodele de determinare folosite şi se dau curbele de piroliză. Sursele de eroare sînt, de asemenea, discutate. 03—3—007

ANALIZA RADIOCHIMICĂ CANTITATIVĂ CU AJUTORUL SCHIMBĂTORILOR DE IONI S-a elaborat o metodă rapidă de separare şi determinare a izotopilor neptuniului, plutoniului, uraniului, zirconiului, niobiului şi a molibdenului în produsele de fisiune. Mostra conţinînd produsele de fisiune se dizolvă în acid clorhidric concentrat şi se introduce direct într-o coloană umplută cu schimbătorul de anion Dowex 2. Activităţile consecutiv eluate se determină direct cu un contor de scintilare cu raze γ sau cu un spectrometru γ cu canale multiple. Separarea este cantitativă. Fracţiunile de zirconiu şi niobiu pot conţine impurităţi care emit raze γ, dar acestea pot fi uşor identificate cu ajutorul spectrometriei γ. Fracţiunea de uraniu este deobicei contaminată cu 132-teluriu şi 132-iod şi trebuie să fie purificată. 03—3—008

Biochimie şi medicamente

BETAZINA Betazina este un preparat original sovietic, sintetizat de V. M. Rodionov şi colaboratorii şi folosit în tratamentul tireotoxicozei.

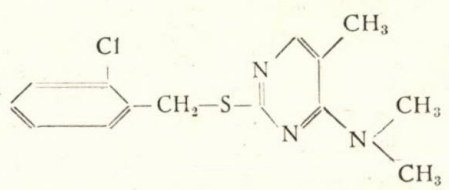
Din punct de vedere chimic, betazina este *d,l*-3,5-di-iod-β-tirozina sau acid β-(4-oxi-3,5-di-iodfenil)-β-amino-propionic :



Este o pulbere cristalină albă sau slab gălbuie, uşor solubilă în acizi diluaţi şi în soluţii alcaline, insolubilă în apă, cu p.t.=177—185° (desc.).

Sinteza betazinei comportă două faze : obţinerea β-tirozinei şi iodurarea acesteia. 03—5—004

COMPUŞII PIRIMIDINICI CU EFECT CITOSTATIC Au fost sintetizaţi o serie de compuşi pirimidinici avînd un efect citostatic. Cel mai eficace dintre aceştia este 2-(*o*-clorbenzilmercapto)-4-dimetil-amino-5-metil pirimidina :



S-a putut constata că acest compus necrotizează in vitro ţesutul cancerotic uman în 8—10 zile. Se pare că acţiunea lui este antimetabolică, interferînd cu metabolismul acizilor nucleici. 03—5—003

Ştiri din U.R.S.S.

În regiunea Blagovşcensk — Munţii Altai se construieşte cel mai mare complex pentru fabricarea sulfatului de sodiu din U.R.S.S. Ca materie primă vor fi folosite apele lacului Cuciuk, una din cele mai bogate surse de sulfat de sodiu din lume. Preţul de revenire al produsului finit în noua instalaţie va fi mult mai scăzut decît cel al celorlalte instalaţii actualmente în funcţiune.

*

La Crasnoiarsk a început construcţia combinatului de aluminiu. Pe şantier funcţionează o uzină automată pentru fabricarea betonului precum şi alte instalaţii necesare construcţiei. Combinatul va fi alimentat cu energie electrică de la centrala din Crasnoiarsk şi va produce în afară de aluminiu bare şi blocuri şi un mare număr de laminate.

*

Uzina de aluminiu de la Ateinsk, care va folosi nefelinele locale, se află în plină construcţie. În afară de aluminiu, printr-o valorificare complexă a materiilor prime, ea va livra în paralel cîteva milioane de tone de ciment şi de produse sodice. Datorită folosirii nefelinelor, precum şi a energiei electrice foarte ieftine, preţul de revenire al aluminiului livrat de această uzină va fi extrem de avantajos.

*

Economia ţărilor socialiste în plin avînt

Planul de stat pe anul 1960 al Republicii Cehoslovace, ultimul an al celui de-al doilea plan cincinal, prevede o creştere a producţiei industriale cu 10,2% faţă de anul 1959. Producţia industriei chimice va creşte în acest an cu peste 12%. Industria constructoare de maşini îşi va spori producţia cu 14%, ponderea ei în volumul global al producţiei industriale reprezentînd în acest an 30%. Producţia industriei metalurgice va spori cu 13%, producîndu-se 6 800 000 t oţel şi peste 4 500 000 t laminate. Centralele electrice ale Republicii Cehoslovace vor produce în acest an 24 260 000 000 kWh, ceea ce reprezintă un spor de 10,4% faţă de anul 1959. În anul acesta va fi terminată electrificarea tuturor centrelor populate.

Volumul investiţiilor capitale va spori în anul acesta cu peste 11% faţă de anul 1959. Se vor construi aproximativ 79 000 apartamente pentru oamenii muncii, care vor contribui la o nouă creştere a bunăstării materiale. Volumul comerţului exterior va spori cu peste 9,8% faţă de anul 1959.

*

Planul de stat pe anul 1960 al Republicii Populare Bulgaria prevede noi sarcini importante în ceea ce priveşte dezvoltarea accelerată a economiei sale naţionale. Producţia industrială va spori în anul 1960 cu 15,3% faţă de cea din anul 1959, iar producţia agricolă cu 32% faţă de acelaşi an. Venitul naţional va creşte cu 21,5%, iar venitul real al oamenilor muncii va creşte cu 18% faţă de anul 1959.

*

În R. P. Albania planul de stat pe anul 1960 prevede o creştere a producţiei industriale cu 11% faţă de anul 1959. Producţia agricolă va spori în aceeaşi perioadă cu 33%. În anul 1960 extracţia de petrol va spori cu 40%, cea de minereu de crom cu 17%, iar cea de minereu de fier cu 47% faţă de anul 1959. Producţia de energie electrică va spori cu 15%.

*

În R. P. Ungară, producţia industrială va creşte pînă la sfîrşitul anului 1965 cu cel puţin 65—70% în comparaţie cu anul 1958, iar producţia agricolă cu 30—32%. Venitul naţional va spori cu cel puţin o dată şi jumătate, iar productivitatea muncii va spori cu 37—40%. Venitul real pe cap de locuitor va spori cu cel puţin 26—29%, iar fondul de consum al populaţiei va spori pînă la sfîrşitul anului 1965 cu cel puţin 40—45%, faţă de cel existent. În decurs de trei cincinale urmează să fie construite în total un milion de locuinţe noi, moderne.

*

În R. P. Polonă, planul dezvoltării economiei pe anul 1960 prevede ca în sectorul socialist, volumul global al producţiei să crească în preţuri comparate, cu 7,6% faţă de anul 1959. În ce priveşte agricultura, se prevede ca în anul acesta producţia agricolă globală să crească cu 3,8% în comparaţie cu anul 1959.

Pentru dezvoltarea economiei Republicii Populare Polone s-au alocat în acest an peste 100 miliarde zloţi. Pentru asigurări sociale şi alte diferite nevoi sociale s-au alocat peste 24 miliarde zloţi, iar pentru dezvoltarea ştiinţei, culturii, artei şi pentru ocrotirea sănătăţii, 10 miliarde zloţi.

*

Primul plan al Republicii Populare Democrate Coreene 1957—1961 prevede o creştere a producţiei industriei chimice de 3,6 ori. Pro-

ducţia totală de îngrăşăminte chimice va atinge în anul 1961, 630 000 t, ceea ce va permite o creştere importantă a cantităţii de îngrăşăminte utilizate în agricultura coreeană.

Pentru dezvoltarea industriei de mase plastice, în afara măririi capacităţilor de producţie a instalaţiilor existente, s-a construit o instalaţie pentru fabricarea clorurii de polivinil, cu o capacitate de 10 000 t/an.

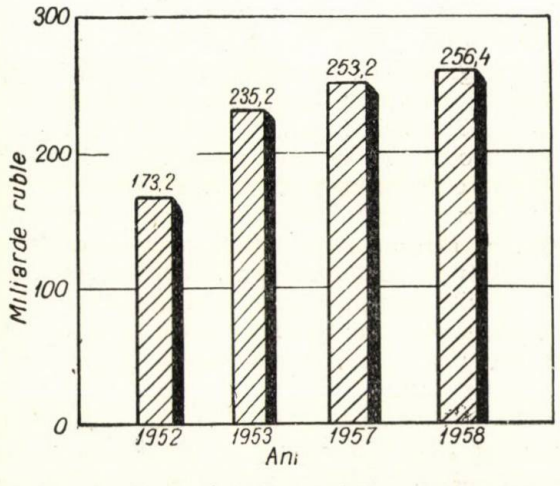
Sporiri importante ale capacităţilor de producţie au avut loc şi în alte sectoare ale industriei chimice şi îndeosebi în industria de medicamente.

*

În R. P. Chineză, industria a atins la principalele produse nivelul stabilit pentru anul 1962. În primele 11 luni ale anului trecut, în China s-a produs de 1,5 ori mai mult oţel, cărbune, petrol şi energie electrică decît în aceeaşi perioadă a anului 1958. În ceea ce priveşte punerea în funcţiune a noilor unităţi industriale, trebuie menţionat că din 780 mari obiective industriale aflate în curs de construcţie în anul 1959, peste 330 au fost date în folosinţă.

Producţia agricolă a depăşit în anul 1959 cu 10% pe cea din 1958, la culturile cerealiere şi tehnice cu toată seceta puternică şi inundaţiile care au cuprins în anul trecut o treime din suprafaţa arabilă a ţării.

În ceea ce priveşte principalele produse industriale, nivelul stabilit pentru anul 1962 — ultimul an al celui de-al treilea plan cincinal — acesta a fost atins cu trei ani înainte de termen. În anul 1959, s-au extras cu 50% mai mult cărbune decît în Anglia, iar producţia de maşini-unelte, pentru aşchierea metalelor din anul trecut, s-a apropiat foarte mult de nivelul celei din Anglia.



Creşterea producţiei mondiale a industriei chimice în perioada 1952—1958 în miliarde ruble.

Noi instalaţii

În străinătate s-a construit recent o interesantă uzină pentru fabricarea ureei, a cărei investiţie atinge 32 milioane ruble şi care dispune de o capacitate de producţie anuală de 73 000 t. Această uzină, amplasată în cadrul unui complex petrochimic, consumă zilnic 120 t amoniac şi 150 t bioxid de carbon, care se obţin prin conversia metanului cu ajutorul vaporilor de apă, în paralel cu hidrogenul. Ureea este produsă în cinci calităţi diferite, şi anume: granulată pentru scopuri industriale, granulată pentru îngrăşămînt agricol, o calitate specială pentru hrana animalelor, precum şi două calităţi cristalizate de mare puritate, pentru scopuri industriale.

Pentru fabricarea celor 200 t/zi de uree, amoniacul lichid şi bioxidul de carbon comprimate la 196 at sînt introduse continuu într-un reactor unde circa jumătate sînt transformate în uree şi apă. Restul de reactanţi sînt transformaţi în carbamat de amoniu care împreună cu apa se descopune în amoniac şi bioxid de carbon, ce sînt reintroduse în circuit, aşa încît gradul de conversie a amoniacului şi bioxidului de carbon în uree depăşeşte practic 95%.

Ureea evacuată din reactor este uscată sub vid pentru eliminarea apei şi apoi topită este granulată sub formă de perle. Granularea se realizează trecînd ureea lichidă printr-o placă perforată de unde curge sub formă de picături într-un turn în contracurent cu aerul care răceşte şi solidifică picăturile de uree. O parte din producţia de uree este cristalizată din soluţie şi apoi centrifugată.

Ca sursă de bioxid de carbon se foloseşte metanul care este încălzit cu un amestec de vapori de apă, la 750°C, în prezenţa nichelului drept catalizator. Se formează hidrogen, oxid de carbon şi bioxid de carbon. Gazele rezultate din reacţie sînt trecute apoi la 350°C, peste un catalizator de oxid de fier şi de crom, care transformă oxidul în bioxid de carbon. Acesta este absorbit într-o soluţie de monoetanolamină de unde este eliberat prin încălzire, iar hidrogenul, după ce este trecut peste un catalizator de oxid de nichel cu ajutorul căruia ultimele urme de oxid de carbon sînt reduse la metan, este folosit ca materie primă pentru sinteza amoniacului. Pentru cantitatea de bioxid de carbon necesară celor 73 000 t/an uree, rezultă în paralel 283 000 m^3 hidrogen de o puritate corespunzătoare sintezei amoniacului.

Instalaţia prezintă interes întrucît, fiind amplasată în apropierea unei instalaţii de sinteză a amoniacului, nu foloseşte practic ca materie primă decît pe acesta, bioxidul de carbon necesar fiind un produs nevalorificat practic în industria azotului, această situaţie ducînd la un preţ de revenire foarte convenabil pentru o uree de calitate superioară.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

95. METILIZOBUTILCETONA

— $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH_3$

(urmare)

Producţia mereu crescîndă de metilizobutilcetonă din ultimii ani pe plan mondial este determinată pe de o parte de calităţile superioare ale acestui solvent, datorită marii lui capacităţi de dizolvare în comparaţie cu acetatul de etil şi acetatul de butil, larg folosite în industria lacurilor pe bază de nitrocelulozâ pînă acum, iar pe de altă parte, de cantităţi mereu crescînde de acetonă „deşeu" ce rezultă în paralel cu fenolul, la fabricarea acestuia prin procedeul cumen.

Alegerea celui mai economic procedeu de trecere a acetonei în metilizobutilcetonă pe baza datelor din literatură apărute pînă în prezent, este greu de făcut tocmai datorită caracterului de noutate al procedeelor recent elaborate şi care sînt în curs de industrializare.

Dintre cele trei procedee enumerate, procedeul *b)* apare ca cel mai interesant din punct de vedere economic, întrucît obţine oxidul de mesitil în condiţii mai simple decît procedeul *a)* şi permite astfel şi o valorificare directă a acestui intermediar, în timp ce ultimul procedeu, din care nu se izolează un asemenea intermediar cu largi perspective de utilizare, prezintă marele avantaj că valorifică alcoolul izopropilic, şi ca sursă de hidrogen şi ca sursă de acetonă, precum şi faptul că toată sinteza se face practic într-o singură fază.

Funcţionarea unor instalaţii diferite prin cele trei procedee descrise un număr de cîţiva ani va permite culegerea de suficienţi parametri pentru alegerea celui mai economic procedeu pentru anumite condiţii date.

96. NITRILUL ACRILIC — $CH_2=CH(CN)$

Se obţine :

a) prin deshidratarea etilencianhidrinei obţinută din etilenoxid şi acid cianhidric. Pentru obţinerea etilencianhidrinei se introduc continuu într-un reactor de oţel, cantităţi echivalente de etilenoxid şi acid cianhidric, precum şi o soluţie apoasă de catalizator bazic (10—12%) din volumul reactanţilor introduşi, menţinînd prin răcire temperatura reacţiei la 60°C. După terminarea reacţiei, alcaliile sînt neutralizate cu acid sulfuric, iar amestecul de reacţie se supune distilării. La începutul acestei operaţii, la presiune normală distilă acidul cianhidric şi oxidul de etilenă nereacţionat, şi apoi sub vid (presiune remanentă 100—150 mm col Hg) distilă apa, obţinîndu-se o etilencianhidrină de 90% cu un randament de 89—90%.

Etilencianhidrina astfel obţinută este deshidratată într-un reactor menţinut la 200—220°C, după ce în prealabil este preîncălzită la 160—170°C într-un schimbător de căldură cu ulei. În reactorul în care are loc deshidratarea, se introduce în prealabil carbonat de magneziu sau un amestec de formiaţi de sodiu şi potasiu, în raport de 1 : 12 în greutate faţă de etilencianhidrină drept catalizator. Randamentul în nitril acrilic format este de 70—80% faţă de etilencianhidrină, datorită faptului că în afară de formarea nitrilului acrilic au loc în această fază şi reacţii secundare de hidroliză a nitrilului acrilic şi a etilencianhidrinei, care duc la formarea unor răşini ce impurifică produsul final.

Prin introducerea în procesul de deshidratare a unei hidrocarburi lichide inerte, răşinile formate se dizolvă astfel încît se poate realiza un procedeu continuu care permite şi mărirea randamentului de nitril acrilic la 85%.

După deshidratare, vaporii de nitril acrilic, apă, etilencianhidrină nereacţionată şi de amoniac sînt introduşi într-o coloană de fracţionare în care nitrilul acrilic, apa şi amoniacul se separă de produsele cu punctul de fierbere mai înalt şi după condensare se separă un strat superior de nitril acrilic brut şi un strat inferior apos. Nitrilul acrilic brut este spălat pentru eliminarea aminelor şi a amoniacului, apoi neutralizat cu o soluţie

de carbonat de sodiu 2% și uscat prin distilare. Se obține un produs cu o concentrație de 99% care se stabilizează cu *p*-fenilendiamină.

Consumurile specifice pentru o tonă de nitril acrilic 100% sînt :

Oxid de etilenă	1 160 kg
Acid cianhidric	700 kg

b) Prin tratarea directă a acetilenei cu acid cianhidric într-un reactor de tip coloană, umplut cu soluție de clorură cuproasă, clorură de potasiu și clorură de sodiu, acidulată cu acid clorhidric, pînă la pH = 1 — 1,5. Cei doi reactanți, acidul cianhidric și acetilena se introduc cu raportul în volume de 1 : 10 cu o viteză de 60—70 l, la 25°C și 760 mm col Hg, pentru un litru de soluție de catalizator. Concentrația sărurilor dizolvate fiind astfel aleasă încît densitatea soluției din coloană este 1,7 iar înălțimea coloanei de lichid este de aproximativ 10 m, gazele se introduc sub o presiune de circa 1,8 at pentru a învinge rezistența coloanei de lichid. Temperatura soluției de catalizator este de 80—90°C, iar durata de funcționare a catalizatorului este de aproximativ șase săptămîni. După acest interval, o parte din soluție se îndepărtează pentru regenerare, fiind înlocuită cu o soluție proaspăt preparată.

Randamentul în nitril acrilic față de acetilenă este de circa 85%, iar față de acidul cianhidric de circa 95%,

Din reactor, gazele sînt trimise într-o coloană stropită cu apă, în care se absoarbe complet nitrilul acrilic și, împreună cu acesta, parțial acetilenă și acid cianhidric nereacționat, acetaldehidă și alte produse secundare.

Soluția apoasă conținînd 2—2,5% nitril acrilic se supune unei distilări din care se obține un nitril acrilic brut, conținînd 70—72%. Produsul brut astfel obținut se supune unei fracționări pentru separarea fracțiunilor ușoare (acetaldehidă, acid cianhidric monovinilacetilenă); fracțiunea nitrilică conținînd nitril acrilic, divinilacetilenă, apă etc. se supune unei distilări fracționate, din care se separă un azeotrop ternar (apă, nitril acrilic și divinilacetilena) cu punct de fierbere 67°C și apoi un azeotrop binar (apă-nitril acrilic) cu punct de fierbere 71°C. Distilarea aceasta are loc sub vacuum pentru a evita descompunerea și impurificarea nitrilului acrilic.

Pentru a obține un nitril acrilic de 99,9%, o concentrație necesară în utilizarea acestui produs, atît în fabricarea cauciucului sintetic, cît și a fibrelor sintetice, nitrilul acrilic este rectificat în mai multe trepte.

Consumurile specifice de materii prime pentru obținerea unei tone de nitril acrilic sînt :

Acetilenă	600 kg
Acid cianhidric	570 kg

Utilizări : Cunoscut încă din ultimul deceniu al secolului trecut, nitrilul acrilic a devenit un produs industrial abia în anul 1930, cînd s-au stabilit proprietățile cauciucului sintetic pe bază de nitril acrilic : o mare stabilitate față de hidrocarburi și de solvenți. În timpul celui de-al doilea război mondial, producția de nitril acrilic a crescut pentru a satisface consumul de cauciucuri cerute de aviație, scăzînd imediat după război din lipsă de consumatori. Abia în jurul anului 1950, cînd s-a dovedit că în afară de cauciucuri sintetice nitrilul acrilic sub formă de polimeri și copolimeri formează fibre sintetice cu o rezistență mecanică ridicată la temperaturi înalte, imputrescibile și rezistente la acțiunea luminii, producția de nitril acrilic a început din nou să crească an de an, intrînd în funcțiune în diferite țări noi instalații. O analiză comparativă a celor două procedee — oxid de etilenă și acid cianhidric sau acetilenă și acid cianhidric — trebuie făcută în funcție de condițiile specifice ale industriei petrochimice respective, adică în funcție de disponibilul de oxid de etilenă sau de cel de acetilenă. Comparativ cu prețurile internaționale, nitrilul acrilic fabricat din acetilenă și acid cianhidric revine de aproximativ 2,5 ori mai ieftin decît cel fabricat din oxid de etilenă și acid cianhidric.

97. NAFTALINA — $C_{10}H_8$

Se obține prin distilarea gudroanelor de cărbuni care conțin circa 10% naftalină, respectiv 30 kg naftalină pe tona de cărbune cocsificat. Gudroanele, printr-o distilare primară, duc la următoarele fracțiuni :

uleiuri ușoare (pînă la 200°C) circa 5% din gudron ;

uleiuri mijlocii (între 200 și 250°C), circa 17% din gudron ;

uleiuri grele (între 250 și 300°C) circa 7% din gudron ;

ulei de antracen (între 300 și 350°C, circa 9% din gudron ;

reziduu — smoală, circa 62% din gudron.

Cantitatea de fracțiuni variază în funcție de natura cărbunelui supus cocsificării.

(va urma)

Produse ale chimiei organice și anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranți organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime și specialități farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA – CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

În Editura Tehnică a apărut:

LEXICONUL TEHNIC ROMÎN

ELABORARE NOUĂ — Vol. V

660 pagini, legat, 115 lei exemplarul

Lexiconul Tehnic Romîn este o enciclopedie tehnică de nivel superior, întocmită pentru tehnicienii și inginerii din întreprinderi, pentru cadrele didactice și studenții din institutele de învățămînt superior, cum și pentru inginerii din institutele de proiectări și cercetări.

★

În noua ediție materialul este sensibil mărit și îmbunătățit, iar caracterul enciclopedic al sistematizării lui este și mai accentuat.

★

Volumul V tratează sfîrșitul literei C și conține circa 4000 termeni directori, 800 termeni explicați în text, 900 figuri.

★

Din conținutul foarte bogat al volumului sînt de relevat, între altele, termenii despre compresoare, condensatoare, cuadripoli, cupluri, cuptoare, curent electric, curbe și curburi, cupru, coordonate etc., etc.

Cărți apărute

K. WINNACKER și E. WEINGAERTNER: *Tehnologia chimică generală*

Traducere din l. germană
Vol. I: 578 pag. 34,40 lei (vezi în special cap. Procedee de cracare, din secțiunea Extracția și prelucrarea țițeiului, precum și secțiunile: Dizolvanți selectivi, Carburanți sintetici, Sinteza metanolului).
Vol. II: 505 pag. 30,40 lei (vezi în special secțiunile: Combinații alifatice și produși intermediari alifatici, Sinteza Fischer-Tropsch).
Vol. III: 683 pag. 41,50 lei (vezi în special secțiunile: Produși intermediari aromatici, Coloranți organici).
Vol. IV: 664 pag. 38 lei (vezi în special secțiunile: Mase plastice, Cauciucul, Siliconii, Lacuri).

N. VASILACHE: *Pregătirea țițeiului pentru prelucrare* 192 pag. 4,50 lei.

E. L. HOLLAND-MERTEN: *Tehnica vidului* Traducere din l. germană 800 pag. 49,80 lei.

Colectiv R. MIHAIL: *Prelucrarea materialelor plastice* 460 pag., 13,40 lei.

G. A. RĂDULESCU: *Tehnologia uleiurilor minerale* 392 pag., 23,20 lei.

T. SĂNDULESCU: *Benzine și uleiuri auto—folosirea lor rațională*, 108 pag., 2,65 lei.

I. M. HAIS, K. MACEK: *Cromatografia pe hîrtie.* Trad. limba cehă, nivel superior, 828 pag. 37,60 lei.

Cărți în curs de apariție

B. I. BODNARENKO: *Instalații de cracare catalitică* Traducere din limba rusă.

A. P. RUȚKOV: *Chimia coloidală* Traducere din limba rusă.

I. I. JUKELSON: *Tehnologia sintezei organice de bază* Traducere din limba rusă

* * *: *Indreptarul tehnicianului chimist.*

EDITURA TEHNICĂ

CHIMICALE DE LABORATOR ŞI REACTIVI

(fost Kahlbaum)

Din sortimentul nostru de produşi chimici industriali şi chimicale fine

Brombenzol

Galactoză dextrogiră

Bromuri de alchil
(bromură de etil, bromură de amil bromură de butil)

Sulfat de hidrazină

Colodiu (în toate compoziţiile aflate în comerţ)

Aminoacizi „BC"

Acid fenoxiacetic

Produse noi → **Compuşi ai 15_N şi 18_O marcaţi cu izotopi stabili**

La cerere punem la dispoziţie prospecte speciale

VEB BERLIN — CHEMIE

BERLIN — ADLERSHOF

(fost VEB Schering Adlershof)

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

INGINERI ŞI TEHNICIENI

ABONAŢI-VĂ din timp pe anul 1960 la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor, care aduc la cunoştinţă cadrelor tehnice din producţie, învăţământ, cercetare şi proiectare, ultimele realizări obţinute în ştiinţele tehnice din ţară şi străinătate.

Apar

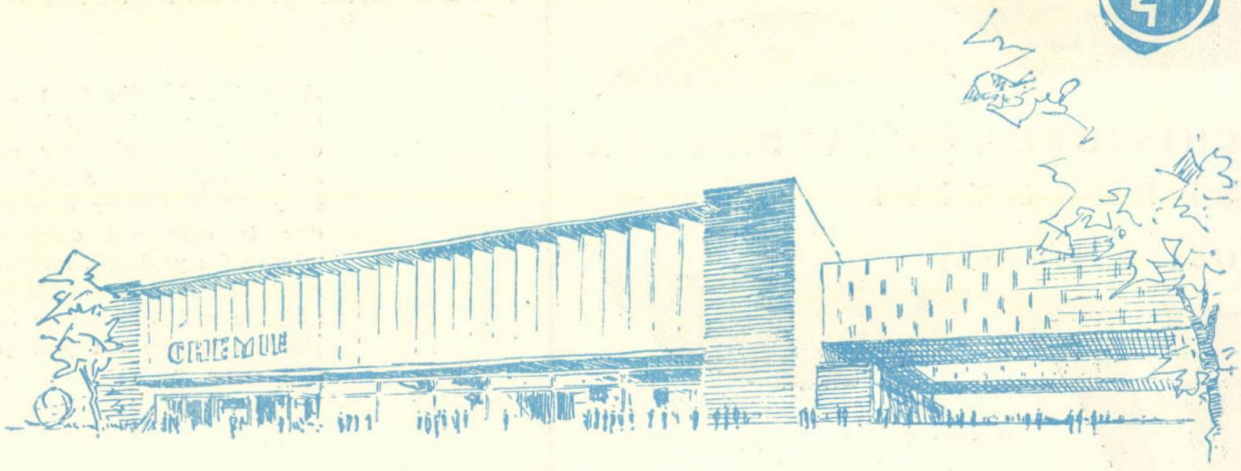
AUTOMATICA ŞI ELECTRONICA
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UŞOARĂ
METALURGIA ŞI CONSTRUCŢIA DE MAŞINI
PETROL ŞI GAZE
REVISTA CONSTRUCŢIILOR ŞI A MATERIALELOR DE CONSTRUCŢII
REVISTA DE CHIMIE
REVISTA INDUSTRIA ALIMENTARĂ — PRODUSE ANIMALE
REVISTA INDUSTRIA ALIMENTARĂ — PRODUSE VEGETALE
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAŢII

Un abonament anual pentru ingineri şi tehnicieni lei 30, pentru biblioteci, instituţii, cabinete tehnice etc. lei 100, prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R.-Filiala I. V. Stalin.

Abonamentele se primesc la sediul Consiliul Central ASIT.

Bucureşti — Calea Victoriei Nr. 118 — Raionul I. V. Stalin — Telefon 14-60-24.

24 APRILIE — 3 MAI 1960



DEUTSCHE INDUSTRIE-MESSE HANNOVER

TÎRGUL INDUSTRIAL GERMAN DIN HANOVRA

Industria chimică şi industria producătoare şi prelucrătoare de mase plastice sînt reprezentate permanent ca expozanţi la Tîrgul industrial german din Hanovra. Sediul lor se află în pavilionul central nr. 6

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului
VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

VN3 NEOWIT AS7
DUROSIL CALSIL TEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

4

DIN ACTIVITATEA A.S.I.T.

SESIUNEA a II-a DE COMUNICĂRI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE DE LA COMBINATUL CHIMIC Nr. 1

În zilele de 11 şi 12 decembrie 1959 s-au desfăşurat la Făgăraş lucrările celei de-a doua sesiuni de comunicări tehnico-ştiinţifice, cuprinzînd următoarele referate :

Îngrăşăminte

N. Jurubiţă : Studierea metodelor de obţinere a îngrăşămintelor cu acţiune îndelungată, în ceea ce priveşte asimilarea azotului.

Tehnologie organică

J. Forst : Proces tehnologic pentru fabricarea alfanitronaftalinei.

L. Boeriu : Încercări de a obţine D.N.T. într-o singură fază de nitrare.

Mase plastice

I. Scharer : Sortimente noi de fenoplaste şi ureeoplaste, care se cercetează la Combinatul chimic nr. 1.

Fr. Nan : Răşini fenolice modificate cu cauciuc.

V. Ciora : Îmbunătăţirea unor calităţi de bachelită prin amestec cu cauciuc.

A. Vladic : Studiu asupra bachelitei praf şi propuneri pentru îmbunătăţire.

R. Adamescu : Fabricarea celuloidului şi propuneri pentru îmbunătăţire.

Metalurgie şi corozivităţi

E. Müller : Stadiul actual al turnării pieselor din fontă silicioasă.

F. M. Rădulescu : Ipoteze asupra pasivizării fierului şi încercări de protecţie împotriva coroziunii.

T. Zaharescu : Chit antiacid din produse indigene.

I. Pilat : Garnituri pe bază de policlorură de vinil.

Aparate de măsură şi control

A. Korch : Semnalizator electric de nivel pentru amoniacul lichid la recipienţii cu presiune nominală de 325 kgf/cm^2.

Tehnologie anorganică

D. Moisin : Valorificarea sulfitului de sodiu deşeu de la fabricarea fenolului.

T. Zaharescu : Studiu asupra temperaturii oxizilor de azot, care asigură obţinerea unui randament maxim de azotit de sodiu.

Chimie analitică

F. M. Rădulescu : Dozarea gravimetrică a sodiului, sub formă de pirostibiat acid de sodiu, cu ajutorul acetonei.

CONSFĂTUIREA PRIVIND „COMBATEREA COROZIUNII ÎN INDUSTRIE"

Secţia de chimie a Consiliului Central ASIT, în colaborare cu secţia de chimie a Filialei regionale ASIT-Timişoara, a organizat în zilele de 12—13 decembrie 1959 o consfătuire cu tema : *„Combaterea coroziunii în industrie"*. Dezbaterile care au avut loc cu ocazia discutării referatelor au arătat interesul deosebit pe care-l manifestă inginerii şi tehnicienii faţă de această importantă problemă a economiei naţionale.

Unul din referatele ţinute la consfătuirea de la Timişoara a avut un caracter pur teoretic. Astfel a fost cel ţinut de tov. conf. ing. G. Facsko, care a vorbit despre *„Stadiul actual al elementelor locale de coroziune"*. Celelalte referate au avut un conţinut tehnico-ştiinţific sau tehnico-economic. Din această categorie fac parte :

Folosirea inhibitorilor în combaterea coroziunii — dr. M. Klang.

Protecţia contra coroziunii cu pelicule de vopsele, ing. Al. Grigorescu şi ing. R. Rădoi.

Pigmentul de protecţie anticorosivă pe bază de cărbune activ, dr. E. Kimmel şi ing. R. Linsker.

Grunduri anticorosive, ing. C. Voiculescu şi chim. I. Wolfeld.

Coroziunea instalaţiilor subterane, ing. T. Pop.

Realizări obţinute în întreprinderea „Anticoroziv", ing. L. Schwartz.

Masele plastice în combaterea coroziunii, ing. T. Mayer.

Fabricarea tablei cositorite şi combaterea ei, ing. A. Filip.

Coroziunea cutiilor de conserve confecţionate din tablă cositorită, ing. V. Giuran.

Asupra uniformităţii şi greutăţii tablei cositorite, ing. El. Zamfir şi ing. V. Giuran.

Asupra porozităţii tablei cositorite, ing. N. Creţu şi ing. V. Giuran.

Din referate, întrebări şi discuţii a reieşit o serie de realizări şi lipsuri în legătură cu prezenţa şi combaterea coroziunii. Astfel :

— Există în unele întreprinderi — „Gh. Doja" şi „Solventul" — o preocupare de rezolvare a problemelor de combatere a coroziunii.

— Din punct de vedere teoretic, problemele date au fost studiate la un nivel superior de către cadrele corpului didactic universitar Timişoara.

— În această problemă se constată o colaborare între Institutul Politehnic Timişoara şi fabricile din regiune (referatul ing. Al. Grigorescu şi R. Rădoi).

— Colectivul fabricii „Anticoroziv" are realizări în acţiunea de combatere a coroziunii.

Pe baza celor constatate, consfătuirea a făcut următoarele recomandări :

1. Să se sprijine activitatea de cercetare tehnică precum şi de combatere, în domeniul coroziunii, problemă importantă pentru economia naţională.

2. Să se înfiinţeze la Timişoara o comisie lărgită de coroziune care să trateze această problemă în complexitatea ei.

3. Să se traseze cercurilor ASIT sarcina examinării în întreprinderea respectivă, a efectelor de coroziune semnalate, precum şi a posibilităţii de combatere.

4. Avînd în vedere importanţa problemelor legate de specificul întreprinderilor, este important a se analiza şi cerceta problema coroziunii la locul de producţie, în colaborare cu institutele de învăţămînt superior.

5. Se recomandă Centrului de Documentare M.I.P.C. trimiterea către „Grupul de documentare Timişoara" a cît mai multe reviste şi materiale documentare în problema coroziunii.

6. Se recomandă, de asemenea, ca institutele de cercetări ale Academiei R.P.R., departamentale şi ale învăţămîntul superior să ia în studiu prepararea şi folosirea inhibitorilor de coroziune.

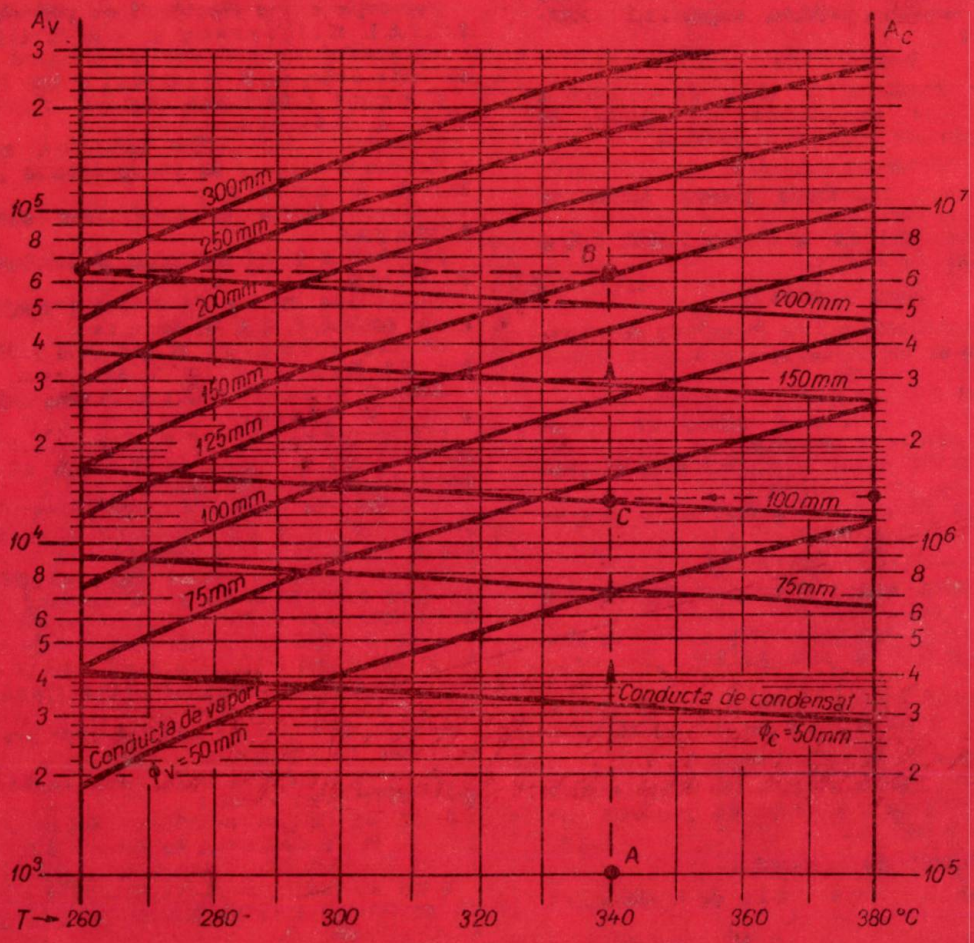
7. Se recomandă ca filiala ASIT — Timişoara să organizeze şi pe viitor consfătuiri privind combaterea coroziunii pe diferite ramuri industriale ; de asemenea, să se analizeze felul în care s-au aplicat aceste recomandări.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia : Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3. Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30 Administraţia şi Casieria : Calea Victoriei nr. 118 Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor şi subfilialelor A. S. I. T. din întreaga ţară, precum şi prin resposabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci cabinete tehnice la contul nostru de virament : Publicaţiile Tehnice A. S. I. T. 07024, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

NOMOGRAMA

pentru determinarea diametrelor conductelor la instalațiile cu purtător de căldură organic, cu punct de fierbere ridicat

(Circulație naturală în circuit închis a purtătorului de căldură din amestec eutectic de difenil și difenileter).



După Himiceskaia promișlennost nr. 6/1958

Observație. Nomograma are la bază relația:

$$\Phi = 0{,}0189\,(r\gamma)^{-0{,}5} \cdot \left(\frac{Q}{W}\right)^{0{,}5}$$

în care: Φ este diametrul conductei, în m; Q — solicitarea termică (consumul de căldură), în kcal/h; r — căldura latentă de vaporizare; γ — greutatea specifică a fluidului; W — viteza de circulație a purtătorului de căldură.

În nomograma $\frac{Q}{W_v} = A_v$, în cazul vaporilor de purtător de căldură, sau $\frac{Q}{W_c} = A_c$, în cazul condensatului de purtător de căldură format prin cedarea căldurii de către vapori, consumatorului de căldură.

Exemplu de folosire: La o instalație cu un singur reactor consumator de căldură, cantitatea de căldură consumată este Q=500 000 kcal/h la o temperatură a vaporilor T=340°C, viteza purtătorului de căldură fiind W_v=7,95 m/s și W_p=0,385 m/s.

Pentru găsirea diametrelor conductelor de circulație a purtătorului de căldură sub formă de vapori (pînă la reactor) — Φ_v și sub formă de condensat (după reactor) — Φ_c se ridică din punctul A al scării temperaturilor, corespunzător la T=340°C, o perpendiculară pînă la intersecția cu dreptele paralele care indică valorile respective $A_v = \frac{500\,000}{7{,}95} = 63\,000$ și $A_c = \frac{500\,000}{0{,}385} = 1\,300\,000$ (punctele B și C). Diametrele căutate ale conductelor vor fi acelea corespunzătoare curbelor diametrelor care trec prin punctele de intersecție B și C, respectiv $\Phi_v = 105$ mm și $\Phi_c = 100$ mm.

C 2839. I. P. 3 - București

Revista de Chimie * 11 * 1960 * nr. 3

Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

REFERALVĂ

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 4 p. 193 - 248, Bucureşti, aprilie 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 4, aprilie 1960

CUPRINS

	Pag.
A. Constantinescu, Reducerea consumurilor specifice în industria chimică	193—197
C. D. Neniţescu, Învăţământul economic post-universitar	197—198
A. Ianu, A. Dinescu şi A. Cerbu, Obţinerea oxidului de magneziu din dolomitele indigene cu bioxid de carbon recirculat	198—204
O. F. Solomon, M. Dimonie şi M. Tomescu, Copolimerizarea sistemului ternar acetat de vinil, acrilonitril, stiren. Nota I. Asupra posibilităţii calculului necesar menţinerii compoziţiei constante în copolimerizarea ternară	204—206
I. Reichel şi R. Vîlceanu, Contribuţii la benzoilarea naftalenului.	206—208
S. Benari, Folosirea deşeurilor industriale ca îngrăşăminte cu microelemente în R.P.R.	208—213
* * *, Procedee şi sisteme de protecţie împotriva coroziunii, aplicate în lucrările de construcţii, montaj şi întreţinere la uzina Năvodari	213—218
C. Pall, Probleme de coroziune în industria antibioticelor	218—223
Discuţie publică cu privire la cursul de „Aparate şi instalaţii speciale".	223—229
RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER	
P. Gurban, O nouă sursă de acenaften	229—230
LABORATOR	
P. Spacu, El. Antonescu şi I. Albescu, Determinarea cromului din soluţiile apoase folosite în industria tăbăcăriei	230—232
C. Lupu şi G. Stănescu, Dozarea în infraroşu a izomerilor hexaclorciclohexanului	232—236
DIN ACTIVITATEA ASIT	
Consfătuirea „Metode de analiză pentru dozarea elementelor rare şi disperse"	236—241
SCURTE REFERATE	241—243
CRONICĂ	243—244
DOCUMENTARE	244—247
NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE.	247—248

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuş,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. şi Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

А. Константинеску, Снижение удельных расходов химической промышленности 3—5 декабря 1959 г. . . . . 193—197
К. Д. Неницеску, Внеуниверситеские курсы . . . . . 197—198
А. Яну, А. Динеску и А. Чербу, Получение окиси магния из местных доломитов воздействием рециркулируемой углекислоты . . . . . 198—204
О. Ф. Соломон, М. Димоние и М. Томеску, Сополимеризация тройной системы винилацетат-акрилонитрил-стирол. Заметка I. О возможностях расчета необходимого для поддержания постоянного состава при тройной сополимеризации. . . . . 204—206
И. Рейхель и Р. Вылчану, К вопросу бензилирования нафталена. . . . . 206—208
С. Бенари, Использование промышленных отходов в качестве микроэлементных удобрений в РНР. . . . . 208—213
***, Методы и системы антикоррозийной защиты, применяемые в строительно-монтажных и ремонтных работах на заводе Наводарь. . . . . 213—218
К. Паллъ, Вопросы коррозии в производстве антибиотиков. . . . . 218—223
Дискуссии по курсу „Специальная аппаратура и установки“ . . . . . 223—229

Справочник молодого инженера

П. Гурбан, Новый источник аценафтена. . . . . 229—230
ЛАБОРАТОРИЯ
П. Спаку, Е. Антонеску и И. Албеску, Определение хрома в водных растворах применяемых в дублении. . . . . 230—232
К. Лупу и Г. Стэнеску, Спектрофотометрическое определение изомеров гексахлороциклогексана в инфракрасном интервале. . . . . 232—236
ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ
Собешание на тему: Аналитические методы определения редких и рассеянных металлов . . . . . 236—241
КРАТКИЕ РЕФЕРАТЫ . . . . . 241—243
ХРОНИКА . . . . . 243—244
ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . . . 244—247
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ . . . . . 247—248

А. Яну, А. Динеску и А. Чербу: **Получение окиси магния из местных доломитов воздействием рециркулируемой углекислоты.**

Предлагается обжиг доломита при 740° С и извлечение окиси магния рециркулируемой углекислотой в виде растворимого двууглекислого магния. Кальций остается в вне нерастворимого карбоната. Осаждение магния из бикарбонатных растворов проводится без подогрева окисью магния, причем получаемый бикарбонат, кальцинированием при 650° С превращается в фармацевтическую окись магния.

Д.К. 661.846.22 : 552.54
Rev. Chim. 11, 4, p. 198

С. Бенари: **Использование промышленных отходов в качестве микроэлементных удобрений в РНР.**

Автор рассматривает возможности использования в РНР шлаков и отходов металлургической промышленности в качестве удобрений, содержащих микроэлементы.

Освещается ряд новых вопросов, связанных с применением в сельском хозяйстве содержащей микроэлементы окалины, радиоактивных изотопов и отходов производства антибиотиков.

Д.К. 631.828 : 669.046.584 : 615.679.002.6
Rev. Chim. 11, 4, p. 208

П. Гурбан: **Новый источник аценафтена.**

Отмечается наличие аценафтена в установках для химизации метана по линии ацетилен-ацетон. Автор указывает условия и предполагаемый механизм образования аценафтена и отмечает возможность его возврата из различных узлов установки, а также процентное содержание аценафтена в отобранных и проанализированных образцах

Д.К. 547.678.2 : 547.211 : 662.766.4.
Rev. Chim 11, 4, p. 229

П. Спаку, Е. Антонеску и И. Албеску: **Определение хрома в водных растворах применяемых в дублении.**

Показан метод определения хрома в растворах, в которых хром замаскирован различными органическими и неорганическими веществами. После уничтожения органического вещества перекисью водорода и серной кислотой, хром переводится в комплексное соединение $K[Cr(SCN)_6]$, которое затем колориметрируется. Метод применим при наличии ионов железа и марганца.

Д.К. 546.76 : 675.024.4 : 545.81
Rev. Chim. 11, 4, p. 230

К. Лупу и Г. Стэнеску: **Спектрофотометрическое определение изомеров гексахлороциклогексана в инфракрасном интервале.**

Описан скоростной метод спектрофотометрического определения в инфракрасном интервале технического гексахлорциклогексана. Метод состоит в построении рабочих кривых для определения альфа-, бета-, гамма- и дельта—изомеров в присутствии других изомеров, причем используются полосы поглощения из области бромистого калия 400—700 $см^{-1}$.

Д.К. 547.592.1 : 545.82
Rev. Chim. 11, 4, p. 232

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Constntinnescu, Die Verminderung des spezifischen Verbrauches in der chemischen Industrie	193—197
C. D. Nenițescu, Sonderhochschulkurse	197—198
A. Ianu, A. Dinescu und A. Cerbu, Die Herstellung von Magnesiumoxyd aus inländischen Dolomiten mit rezirkuliertem Kohlenstoffdioxyd	198 - 204
O. F. Solomon, M. Dimonie und M. Tomescu, Die Kopolymerisierung des ternären Systems Vinylacetat—Akrylonitryl—Styrol. I-te Notiz. Über die Möglichkeit einer Berechnung für das Einhalten einer konstanten Zusammensetzung im ternären Kopolymerisierungsprozess	204—206
I. Reichel und R. Vîlceanu, Beiträge zur Benzylierung von Naphtalen	206 - 208
S. Benari. Die Anwendung der industriellen Rückstande als Düngemittel mit Mikroelementen in der R.V.R.	208—213
* * * Verfahren und antikorosive Schutzsysteme in den Bau-, Montage- und Instandhaltungsarbeiten im Werk Năvodari	213 - 218
C. Pall, Korrosionsprobleme in der Industrie der Antibiotika	218 - 223
Öffentliche Diskussion über den Kurs „Spezielle Apparate und Verfahren in der chemischen Industrie“	223 - 229
DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN	
P. Gurban, Eine neue Quelle für Acenaphten	229—230
LABORATORIUM	
P. Spacu, El. Antonescu und I. Albescu, Die Bestimmung von Chrom in den wässerigen Lösungen der Gerbeindustrie	230 - 232
C. Lupu und G. Stănescu, Die Bestimmung der Isomere des Hexachlorcyclohexans mit Hinte der Ultrarotspektrophotometrie	232 - 236
AUS DER ASIT-TATIGKEIT	
Die Tagung „Bestimmungsmethoden für seltene und verstreute Metalle“	236—241
KURZREFERATE	241 - 243
CHRONIK	243 - 244
DOKUMENTIERUNG	244 - 247
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT	247 - 248

A. Ianu, A. Dinescu und A. Cerbu: *Die Herstellung von Magnesiumoxyd aus inländischen Dolomiten mit rezirkuliertem Kohlenstoffdioxyd.*

Das Dolomit wird bei 740°C kalziniert und das Magnesiumoxyd mit Hilfe des rezirkulierten Kohlenstoffdioxyds als lösliches Magnesiumbikarbonat extrahiert. Das Calcium bleibt als unlösliches Calciumkarbonat im Rückstand. Das Magnesium wird aus den Karbonatlösungen als basisches Karbonat mit Magnesiumoxyd gefällt und ergibt durch Kalzinierung bei 650°C hochreines (pharmazeutisches) Magnesiumoxyd.

D.K. 661.846.22:552.54.
Rev. Chim. 11, 4, p. 198

S. Benari: *Über die Anwendung der industriellen Rückstände als Düngemittel mit Mikroelementen in der R.V.R.*

Der Verfasser untersucht die Möglichkeiten der Anwendung in der R.V.R. von Schlacken und Rückständen der Eisen- und Nichteisenmetallurgie als Düngemittel mit Mikroelementen.

Es werden einige neue Probleme der Anwendung von Fritten mit Mikroelementen, radioaktiven Isotopen und Abfallprodukten der Antibiotikafabrikation im Ackerbau erörtert.

D.K. 631.828:669.046.584:615.779.002.6.
Rev. Chim. 11, 4, p. 208

P. Gurban: *Eine neue Quelle für Acenaphten.*

Es wurde die Gegenwart von Acenaphten in den Anlagen für die Verarbeitung von Methangas auf Azetylän-Azeton festgestellt und die Bedingungen und der mögliche Mechanismus der Bildung von Acenaphten erörtert.

Der Verfasser hält es für möglich das Produkt aus den verschiedenen Teilen der genannten Anlagen zurückzugewinnen und gibt einige Werte des Acenaphtengehaltes in den gesammelten und analysierten Fraktionen an.

D.K. 547.678.2:547.211:662.766.4.
Rev. Chim. 11, 4, p. 229

P. Spacu, El. Antonescu und I. Albescu: *Die Bestimmung von Chrom in den wässerigen Lösungen der Gerbeindustrie.*

Es wird eine Methode für die Bestimmung von Chrom in Lösungen, in denen Chrom von verschiedenen organischen und anorganischen Verbindungen überdeckt ist, beschrieben. Nach Zerstörung der organischen Substanz mit Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure, wird das Chrom in die Komplexverbindung K_3 [Cr (SCN)$_6$] überführt und kolorimetrisch bestimmt. Die Bestimmung kann in Gegenwart von Eisen- und Manganionen vorgenommen werden.

D.K. 546.76:675.024.4:545.81.
Rev. Chim. 11, 4, p. 230

C. Lupu und G. Stănescu: *Die Bestimmung der Isomere des Hexachlorcyclohexans mit Hilfe der Ultrarotspektrophotometrie.*

Es wird eine Schnellmethode für die Ultrarotspektrophotometrische Bestimmung des technischen Hexachlorcyclohexans beschrieben. Die Methode beruht auf der Aufstellung von Arbeitskurven für die Bestimmung der Isomere $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, in Gegenwart der anderen Isomeren, unter Anwendung der Absorbtionsstreifen im Gebiet des Kaliumbromids (400—700 cm^{-1}).

D.K. 547.592.1:545.82.
Rev. Chim. 11, 4, p. 232

SOMMAIRE

	Pag.
A. Constantinescu, Le réduction du taux de la consommation spécifique dans l'industrie chimique	193~197
C. D. Nenițescu, Cours économiques postuniversitaires	197~198
A. Ianu, A. Dinescu et A. Cerbu, L'obtention de l'oxyde de magnésium à partir des dolomites indigènes, à l'aide du bioxyde de carbone récirculé	198~204
O. F. Solomon, M. Dimonie et M. Tomescu, Copolymérisation du systeme ternaire acétate de vinyle — acrilonitryle — styrène. I-ère Note. Considérations concernant la possibilité de calcul, nécessaire au maintien d'une composition constante pendant la copolymérisation ternaire	204~206
I. Reichel et R. Vîlceanu, Contributions à la benzylation du napthalène	206~208
S. Benari, L'utilisation des déchets industriels comme engrais contenant des microéléments, dans la R.P.R.	208—213
* * *, Procédés et systèmes de protection anticorrosive appliqués à l'usine Năvodari, dans les travaux de construction, de montage et d'entretien	213~218
C. Pall, Problèmes de corrosion dans l'industrie des antibiotiques	218~223
Discussion publique concernant le cours d'„Appareils et installations spéciales"	223~229
GUIDE DU JEUNE INGENIEUR	
P. Gurban, Une nouvelle source d'acénaphtène	229—230
LABORATOIRE	
P. Spacu, El. Antonescu et I. Albescu, Le dosage du chrome dans les solutions aqueuses utilisées dans l'industrie du tannage	230~232
C. Lupu et G. Stănescu, Le dosage des isomères du hexachiorcyclohexane à l'aide de la spectrophotométrie en infrarouge	232~236
DE L'ACTIVITÉ DE L'ASIT	
La conférence „Méthodes analytiques pour le dosage des métaux rares et dispersès".	236—241
NOTES	231~243
CHRONIQUE	243~244
DOCUMENTATION	244~247
NOTES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES	247~248

A. Ianu, A. Dinescu et A. Cerbu: *L'obtention de l'oxyde de magnésium à partir des dolomites indigènes, à l'aide du bioxyde de carbone récirculé.*

On recommande la calcination de la dolomite à la température de 740°C et l'éxtraction du magnesium sous forme de bicarbonate de magnésium soluble, à l'aide du bioxyde de carbone récirculé. La précipitation du magnésium dans les solutions de bicarbonate s'effectue à l'aide de l'oxyde de magnèsium, sous forme de carbonate basique, lequel, donne, par calcination à 650°C, de l'oxyde de magnésium ayant une pureté farmacéutique.

C.D. 661.846.22:552.54.

Rev. Chim. 11, 4, p. 198

S. Benari: *L'utilisation des déchets industriels comme engrais contenant des microéléments, dans la R.P.R.*

L'auteur étudie les possibilités d'utilisation dans la République Populaire Roumaine, des déchets provenant de l'industrie sidérurgique et des métaux nonférreux, comme engrais contenant des microéléments.

On met en évidence une série de problèmes nouveaux concernant l'utilisation dans l'agriculture des frittes contenant des microéléments, des isotopes radioactifs et des dechets provenant de la fabrication des antibiotiques.

C.D. 631.828.669.046.584:615.779.002.6.

Rev. Chim. 11, 4, p. 208

P. Gurban: *Une nouvelle source d'acénaphtène.*

On constate l'existence de l'acénaphtène dans les installations de chimisation du méthane pour l'obtention de l'acétyléne-acétone. On présente les conditions et le mécanisme présumé de formation de l'acénaphtène et la possibilité de le récupérer des diverses parties de ce type d'installation, ainsi que le pourcentage d'acénaphtène contenu dans les quantités extraites et soumises à l'analyse.

C.D. 547.678.2:547.211:662.766.4.

Rev. Chim. 11, 4, p. 229

P. Spacu, El. Antonescu et I. Albescu: *Le dosage du chrome dans les solutions aqueuses utilisées dans l'industrie du tannage.*

On présente une méthode pour le dosage du chrome dans les solutions dans lesquelles ce dernier est masqué par differents produits organiques et anorganiques. Après avoir détruit la substance organique à l'aide du perhydrole et de l'acide sulphurique, le chrome forme la combinaison complèxe $K_3[Cr(SCN)_6]$ qu'on analyse par colorimétrie.

Cette méthode peut être appliquée en présence des ions de fer et de mangane.

C.D. 546.76:675.024.4:545.81.

Rev. Chim. 11, 4, p. 230

C. Lupu et G. Stănescu: *Le dosage des isomères du héxaclorcyclohéxane à l'aide de la spectrophotométrie en infrarouge.*

On décrit une méthode rapide pour le dosage spectrophotométrique en infrarouge du héxaclorcyclohéxane téchnique. La méthode consiste en l'établissement de quelques courbes de travail, pour le dosage des isomères alfa, béta, gamma, delta, en présence d'autres isomères, en utilisant les bandes d'absorbtion du domaine du bromure de potasse (400—700 cm^{-1}).

C.D. 547.592.1:545.82.

Rev. Chim. 11, 4, p. 232

CONTENTS

	Pag.
A. Constantinescu, The reduction of specific comsumptions in the chemical industry	193—197
C. D. Nenițescu, Postuniversitary courses	197—198
A. Ianu, A. Dinescu and A. Cerbu, The obtention of magnesium oxide from the indigenous dolomites with recirculated carbon dioxide	198—204
O. F. Solomon, M. Dimonie and M. Tomescu, The copolymerisation of the ternary sistem nitryle acetate–acrylonitryle–styrene. I-st report. On the possibility of calculating the maintenance of the constant composition in the ternary copolymerisation	204—206
I. Reichel and R. Vîlceanu, Contributions to the naphtalene benzylation	206—208
S. Benari, The utilisation of the industrial waste products as fertilizers with micro-elements in the R.P.R.	208—213
* * *, Proceedings and anticorosive protection sistems, applied in the building, assembling and supply operations at the Năvodari plant	213—218
C. Pall, Corrosion problems in the antibiotics industry	218—223
Public discussion on the course „Special chemical processing"	223—229
THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE	
P. Gurban, A new source of acenaphtene	229—230
LABORATORY	
P. Spacu, El. Antonescu and I. Albescu, The determination of chromium in the aqueous solutions used in the tanning industry	230—232
C. Lupu and G. Stănescu, The determination of the isomers of hexachlorcyclo-hexane by infrared spectrophotometry	232—236
FROM THE ASIT-ACTIVITY	
Meeting in the problem of „Analytical methods for the determination of rarer and dispersed metals"	236—241
SHORT REVIEWS	241—243
CHRONICAL	243—244
DOCUMENTATION	244—247
ECONOMIC AND INDUSTRIAL BRIEF REPORTS FROM THE WHOLE WORLD	247—248

A. Ianu, A. Dinescu and A. Cerbu: *The obtention of magnesium oxide from indigenous dolomites with recirculated carbon dioxide.*

The authors stated that the dolomite is to be calcined at 740°C and the magnesium oxide to be extracted with the recirculated carbon dioxide under the form of soluble magnesium bicarbonate. The calcium remains as insoluble calcium carbonate. From the bicarbonate solution, magnesium is precipitated with MgO as basic carbonate which yields by calcining at 650°C a high purity (pharmaceutical) magnesium oxide.

D.C. 661.846.22:552.54.

Rev. Chim. 11, 4, p. 198

S. Benari: *The utilisation of industrial waste products as fertilizers with microelements in the R.P.R.*

The author examined the possibilities of utilising in the R.P.R. the slags and waste products of the siderurgical industry and nonferrous metallurgy as fetilizers with microelements.

Some new problems of the utilisation of frits with microelements, radioactive isotopes and waste products from the antibiotics manufacture in the agriculture are discussed.

D.C. 831.828:669.046.584:615.779.002.6.

Rev. Chim. 11, 4, p. 208

P. Gurban: *A new source of acenaphtene.*

The author established the presence of acenaphtene in the plants of acetylene-acetone production from methan gas and showed the conditions and possible formation mechanism of the acenaphtene. He also pointed out the possibilities of recuperating the product from the different parts of this type of plants, as well as the acenaphtene percentage in the collected and analised fractions.

D.C. 547.678.2:547.211:662.766.4.

Rev. Chim. 11, 4, p. 229

P. Spacu, El. Antonescu and I. Albescu: *The determination of chromium in the aqueous solutions, used in the tanning industry.*

The article presents a method for the determination of chromium in solutions where he is convered by different organic and inorganic substances. After the destroying of the organic matter with hydrogen peroxide and sulphuric acid, chromium is converted into the complex K_3 [Cr(SCN)$_6$], which is determined colorimetrically.

The determination can be carried out in the presence of iron and manganese iones.

D.C. 546.766:675.024.4:545.81.

Rev. Chim. 11, 4, p. 230

C. Lupu and G. Stănescu: *The determination of the isomers of hexachlorcyclohexane by infrared spectrophotometry.*

A rapid method for the infrared spectrophotometric determination of the technical grade hexachlorcyclohexane is described. The method involves the establishment of some curves for the determination of the isomers γ, β, γ, δ in the presence of the other isomers, usig the absorbiton bands in the domain of potassium bromide (400—700 cm^{-1}).

D.C. 547.592.1:545.82.

Rep. Chim. 11, 4, p. 232

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS 1953

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 4 Aprilie 1960

REDUCEREA CONSUMURILOR SPECIFICE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. A. Constantinescu
Adjunct al Ministrului Industriei Petrolului şi Chimiei

Reducerea consumurilor specifice stă în centrul preocupărilor conducerii Partidului Muncitoresc Romîn, care a trasat sarcini tuturor factorilor determinanţi, în urmărirea permanentă a scăderii acestora şi a măsurilor ce se impun a fi luate.

În mod deosebit plenarele C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958, 13—14 iulie 1959 şi 3—5 decembrie 1959 scot în evidenţă, ca factor hotărîtor pentru reducerea preţului de cost în vederea măririi bunăstării oamenilor muncii din patria noastră, bătălia principală ce trebuie dată în direcţia reducerii consumurilor specifice.

Din expunerea tovarăşului Gh. Gheorghiu-Dej, făcută în plenara C.C. al P.M.R. din 3—5 decembrie 1959, s-a evidenţiat faptul că, în industria constructoare de maşini — prin scăderea în 1960 a consumurilor specifice de laminate cu peste 7% faţă de indicii realizaţi în 1959 — se va economisi metal din care se vor putea produce 16 000 de autocamioane sau 24 000 de tractoare. De asemenea, în industria uşoară se vor economisi peste 1 500 t lînă şi fibre chimice, 3 400 t bumbac şi circa 2 000 t de piele.

Ca urmare a sarcinilor plenarei C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958 şi ale plenarei din 13—14 iulie 1959, au fost luate, în urma mobilizării organelor de partid şi cu concursul maselor de muncitori din uzine, o serie de măsuri care au avut ca rezultat înregistrarea — la sfîrşitul anului 1959 — a mari economii de materiale în toate sectoarele.

Trebuie evidenţiată, în acest sens, iniţiativa muncitorilor din industria pielăriei, care — prin economiile făcute — au realizat o reducere a importului de piele cu 3 600 t, metode care, continuate în anul 1960, vor aduce o economie de peste 3 100 t, înlesnind astfel creşterea considerabilă a producţiei de încălţăminte.

Industriei chimice, ca sector important în dezvoltarea socialistă a industriei grele, îi revine de asemenea sarcina permanentă de a reduce consumurile specifice în vederea economiilor de materii prime şi auxiliare şi, ca atare, a reducerii continue a preţului de cost. Industria chimică are rolul de a transforma, în instalaţii mai mari sau mai mici, un număr mare şi variat de materii prime în produse finite, cu un număr de parametri tehnologici variaţi şi în care mîna de lucru intervine într-o proporţie foarte mică. Ponderea mare este dată de consumul mare de materii prime şi utilităţi.

Din analiza elementelor preţului de cost pe sectorul industriei chimice din Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei, reiese că cele mai importante valori, cu ponderea cea mai mare în preţul de cost, sînt materiile prime (65,8%) şi utilităţile (apă, abur, energie electrică etc.) (7,9%) — deci împreună aproape 75% —, urmînd în ordine salariile, care intervin cu un procent scăzut de abia 4,9%.

Din cîteva produse mai importante şi cu pondere mare în industrie, acest caracter se poate urmări astfel:

La acidul sulfuric, materia primă şi utilităţile au o pondere de peste 46% ; în industria coloranţilor peste 77% ; antibiotice, 76,5% ; hîrtie 72% ; anvelope 88% ; sodă 63% ; carbid 70%.

Din scurta analiză a ponderii elementelor preţului de cost, se poate uşor deduce sarcina deosebită ce i se trasează industriei chimice în reducerea preţului de cost, intervenind cu măsuri eficace asupra consumurilor specifice de materii prime, materiale şi utilităţi. Trebuie ţinut seamă şi de faptul că, în general, lucrîndu-se cu cantităţi foarte mari de materii prime chiar numai o scădere foarte mică a consumului specific poate aduce economii importante de materii prime sau produse.

Este suficient să se menționeze faptul că depășirea cu numai cîteva procente la mercurul din electroliză a avut ca urmare într-un singur an o pierdere însemnată. De asemenea, la fabricarea superfosfatului, depășindu-se consumul specific de acid sulfuric cu 0,190, s-au consumat peste 8 550 t de acid.

Încă de la începutul organizării industriei chimice pe baze noi, socialiste, o preocupare de seamă a constituit-o sarcina urmăririi consumurilor specifice pe baza urmăririi economiilor în materia primă și, mai ales, în procesele tehnologice. Sarcina a fost deosebit de dificilă, prin faptul că întreprinderile preluate în anul 1948 se găseau într-o stare grea din toate punctele de vedere, fiind mai ales lipsite de un control eficace și de aparate de măsură și control, pentru conducerea proceselor tehnologice pe baze tehnice moderne, așa încît o punere la punct a urmăririi reducerii consumurilor specifice a întîmpinat de la început greutatea unei reorganizări temeinice, a unui control riguros, a luării unor măsuri severe de îndreptare, a organizării unui început temeinic.

Pornindu-se de la consumurile stoechiometrice, la cele date de literatura de specialitate ca fiind obținute de fabricile cu procese tehnologice moderne, s-au putut fixa cifre de control către care să tindă și industria chimică. Ținîndu-se seama de consumurile de aprovizionare și de pierderi, s-au fixat cu destulă greutate pierderile în diverse cazuri (transporturi, depozitare, transvazări, manipulări diverse, evaporări, prăfuiri etc.) și s-au putut astfel stabili consumurile specifice tehnologice care revin ca sarcină șefului de secție.

Analizarea posibilităților de pierderi diverse și explicarea cauzelor lor a făcut posibilă o îndrumare a măsurilor în sensul reducerii permanente a consumurilor și, ca atare, înregistrarea — în majoritatea cazurilor — de substanțiale îmbunătățiri.

În urma sarcinilor trasate de plenara C.C. al P.M.R., reducerea consumurilor specifice în sectorul chimiei a înregistrat în anul 1959 rezultate mai bune decît în anii precedenți, fapt care s-a evidențiat prin reducerea de la trimestru la trimestru a depășirilor. Astfel, din 260 de norme de consum urmărite prin planul de stat, în trimestrul I s-au depășit 76 de norme, pentru a scădea la 57 și 47 de norme în trimestrul al II-lea și al III-lea, înregistrîndu-se pe total minister o depășire la numai 55 de norme, dintre care unele au motive obiective.

Acest ritm de scădere arată o preocupare, o muncă de urmărire, o analiză temeinică a elementelor care influențează și măsurile eficace luate, însă nu în mod satisfăcător, existînd încă unele greșeli în acest domeniu. Dacă se ține seama și de faptul că aceste 260 de norme erau norme care, în general, înregistrau depășiri frecvente și necesitau pentru aceasta atenția unei urmăriri prin planul de stat, deducem atît importanța acestor reduceri, cît și necesitatea ca permanent să existe o preocupare în această direcție a conducerii uzinelor în cauză. Trebuie menționat faptul că, în unele cazuri, s-au obținut economii mari de materii prime, și anume: 807 kg mercur la sublimat corosiv, 18,6 t sulf la ultramarin, 27 t sodă la ultramarin, 150 t sodă la celuloză-sulfat, 734 t apatită la superfosfat, 85 t naftalină la anhidridă ftalică, 5 097 t lemne la celuloza uscată, 980 t lemne la distilarea pentru fabricarea acidului acetic și altele (plumb, benzen, laminate). S-au înregistrat și depășiri de consumuri specifice față de cele planificate, printre care: mercurul la electroliză, tabla neagră la butoaie (datorită dimensiunilor necorespunzătoare, necoordonate cu consumatorii), benzenul la hexacloran. Unele dintre depășiri se referă la fabrici noi puse în funcțiune în acest an și care nu au reușit să intre în consumurile prevăzute pentru faza finală.

Depășirile la consumurile specifice sînt datorate, în general, unei insuficiente cunoașteri a pierderilor și a cauzelor care determină aceste pierderi. În uzinele unde colectivul de ingineri și tehnicieni a analizat cu minuțiozitate aceste cauze, unde s-au făcut și s-au interpretat analize, s-au putut întocmi măsuri cu efect bun, cunoscut dinainte și care a demonstrat periodic obținerea rezultatelor pozitive.

Este tipic modul sistematic, tehnic calificat cum a lucrat colectivul uzinei de produse sodice Ocna Mureșului pentru determinarea pierderilor de amoniac care depășeau cu mult consumul planificat. Laboratorul a întocmit și organizat un control riguros al punctelor care puteau da pierderi de amoniac, urmărind în special apa de răcire de la utilaje pînă la canalul de scurgere; făcîndu-se permanent, zi și noapte, oră de oră, analize, în timp de cîteva săptămîni s-au cunoscut toate posibilitățile de pierderi de amoniac în procesul tehnologic, s-au analizat toate cauzele și s-a întocmit un plan de măsuri, a căror urmare a fost aceea că, în timp foarte scurt, s-a realizat consumul, înregistrîndu-se chiar economii față de plan.

De asemenea, nu în toate cazurile se ține o clară evidență a cantităților de materii prime de la intrarea în uzină pînă la folosirea în procesul tehnologic. Experiența uzinelor ne-a arătat că, printr-o evidență riguroasă a materiilor prime în uzine, s-au putut depista cauzele pierderilor și au fost posibile măsuri cu

efect pozitiv. Neglijențele și defectuoasele manipulări în magazii în timpul descărcărilor transporturilor trebuie să constituie un plan de măsuri pentru cei ce răspund de aceste operații, iar tehnologului de secție să i se ceară o riguroasă analiză și urmărire a consumurilor în procesul tehnologic. O bună gospodărire a materiei prime în secție și urmărirea parametrilor tehnologici (temperatură, presiuni, spălare, uscare, transporturi, utilaje bine întreținute), introducerea micii mecanizări pentru manipularea materiilor prime și a fluidelor semifabricate în diverse faze pînă la procesul finit, asigură o folosire rațională a materiei prime și reducerea prin diverse operații a pierderilor în procesele tehnologice.

Întreținerea necorespunzătoare a utilajelor, a garniturilor, presetupelor, vanelor, ventilelor, aparatelor neetanșe etc. constituie, de asemenea, o sursă de pierderi în materii prime. Se impune, deci, o deosebită atenție din partea mecanicilor de secții pentru întreținerea în stare cît mai bună a instalațiilor și utilajelor de fabricație și pentru eliminarea tuturor cauzelor care produc pierderi. Se remarcă încă în unele uzine ale sectorului, în gospodăria de utilități, aspecte de risipă și lipsă de atenție, care cauzează pierderi mari de abur, gaze, apă, forță etc., care — pe lîngă efectul neeconomic pe care îl au în prețul de cost — dau instalațiilor un aspect necorespunzător, neglijent, îngreuind mult o exploatare rațională și putînd fi, totodată, și surse de accidente, de oameni și de utilaje.

Munca de reducere a consumurilor specifice revine pe linia proceselor tehnologice șefului de secție și, mai ales, tehnologului respectiv. Modul permanent și metodic în care sînt urmărite fazele diverse în procesele tehnologice, de supraveghere a consumurilor și pierderilor pe fazele intermediare, de eliminare a apelor de spălare, a deșeurilor cu conținut ridicat în materii utile, a intermediarilor, a randamentelor etc. reprezintă posibilitatea de reducere a consumurilor specifice. Un factor determinant îl constituie pregătirea cadrelor de muncitori și maiștri în conducerea procesului tehnologic pentru cunoașterea tuturor fazelor, a parametrilor tehnologici și a diverselor cauze care pot da naștere la pierderi. Aceasta se evidențiază, mai ales, în instalațiile nou construite, la care consumurile specifice sînt cu multă greutate și după un timp prea lung normalizate.

Laboratoarelor de secții și de uzine le revine sarcina de a sprijini această luptă prin analize și prin interpretarea lor pentru toate materiile folosite și de a urmări pierderile dintre fazele de fabricație, pentru a determina cauzele și măsurile ce se impun.

În unele cazuri este necesar ca materiile prime sau materialele ce se folosesc în procesele tehnologice să corespundă dimensiunilor și calităților celor mai potrivite, pentru a elimina pierderi inutile.

Este tipic cazul folosirii materiilor prime de calitate mai slabă decît cele indicate, care determină randamente scăzute, pierderi în deșeuri etc. și care măresc în mod considerabil consumurile specifice.

Nu în suficientă măsură sînt folosite aparatele de măsură și control, precum și diversele posibilități de folosire a automatizării, care constituie cele mai avansate și sigure metode de urmărire și de determinare a consumurilor de materii prime și utilități, precum și sursa cea mai precisă de urmărire și înregistrare a parametrilor tehnologici (analize de gaze, densități, temperaturi, presiuni etc.).

Pentru aceasta este necesar ca, în toate uzinele, să se organizeze montarea unui număr cît mai mare — și în toate punctele importante ale proceselor tehnologice — de aparate de măsură și control, înregistratoare automate, semnalizatoare și avertizoare etc., precum și înființarea de ateliere pentru montarea și întreținerea acestor aparate în bună stare. Nu se poate concepe conducerea unor procese tehnologice moderne, de tehnică avansată și economică, fără o rețea bine întreținută de aparate de măsură și control.

O sarcină de importanță capitală a fost trasată de tovarășul Gh. Gheorghiu-Dej în expunerea sa din plenara C.C. al P.M.R. din 3—5 decembrie 1959, privind stabilirea de norme cu motivare tehnică la toate produsele și generalizarea metodelor bune folosite de fruntașii în producție. Aceasta se aplică în special, întreprinderilor cu condiții tehnice similare, care au astăzi unele cazuri de deficite în consumuri, deși au aceleași condiții tehnologice și aceleași posibilități.

În sprijinul generalizării consumurilor la întreprinderi cu condiții similare de lucru, vin consfătuirile și întrecerile socialiste pe baza parametrilor stabiliți de întreprinderea fruntașă. Schimbul de experiență între muncitori, maiștri și ingineri, în scopul analizării celor mai bune și eficace măsuri, ajută în mod pozitiv la îmbunătățirea rezultatelor.

În industria chimică, folosindu-se aceste metode în unele sectoare — de exemplu: cuptorarii din industria acidului sulfuric, topitorii din industria metalelor neferoase (plumb și cupru) la fabricarea celulozei etc. — consumurile au fost reduse în medie: la zinc de la 20 kg/t la 15,68 kg/t, conținutul de sulf în camere de la 2,5% la 2,3%, la leșia bisulfitică de la fabricarea celulozei de la 380 kg la 321,7 kg etc.

Pentru economisirea materiei prime este necesar a se stabili, pe bază de măsurători și observări concrete, pierderile în diferite stadii ale materiei prime, care vor scoate în evidență toate cauzele pierderilor, putîndu-se lua astfel măsurile necesare pentru înlăturarea lor.

În ultimii ani, printr-o bună muncă dusă în unele fabrici, reducerea pierderilor la materii prime a înregistrat valori foarte importante.

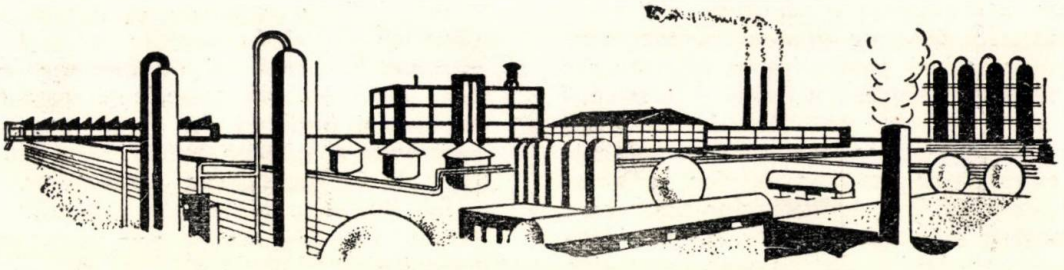
Sarcina trasată întreprinderilor de a fixa indici de perisabilitate pentru toate produsele pe care le fabrică, pe bază de justificări științifice, pentru ambalaje, manipulare, transport, depozitare, conservare etc. va asigura o sursă importantă în vederea reducerii pierderilor și a micșorării consumurilor specifice.

Organizarea urmăririi reducerii consumurilor specifice, ca rezultat al sarcinilor trasate de plenarele C.C. al P.M.R., dusă în întreprinderile sectorului chimic, a scos în evidență, ca și în alte sectoare, rezerve importante și posibilități mari de reduceri în continuare ale consumurilor de materii prime și materiale.

Revine conducerilor de întreprinderi, și în special tehnologilor și șefilor de secție, sarcina de a organiza o acțiune de determinare a posibilităților de scădere în continuare a consumurilor și scoaterea tuturor rezervelor interne printr-o bună urmărire și conducere a proceselor tehnologice, a eliminării pierderilor în fabricație, a urmăririi întreținerii utilajelor și instalațiilor în cea mai perfectă stare de funcționare și a asigurării obținerii celor mai mari randamente de fabricație.

Muncitorilor și tehnicienilor le revine sarcina de a conduce procesele tehnologice, conform instrucțiunilor, și de a respecta cu strictețe toți parametrii fixați; de asemenea, de a economisi cu tot simțul de răspundere cantitățile cele mai mici de materiale și materii prime, călăuziți de ideea că aceste economii contribuie la mărirea producției și, nemijlocit, la ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii din țara noastră.

Scăderea consumului specific este o acțiune care trebuie să mobilizeze întregul activ al uzinelor, al conducerilor uzinelor, al secțiilor, al laboratoarelor și întregului activ de muncitori și maiștri, pentru o cît mai bună gospodărire a materialelor și materiilor prime, urmînd a fi privită ca o acțiune patriotică de mare importanță.



Ca urmare a Hotărîrii Consiliului de Miniştri nr. 325/1958 au luat fiinţă cursurile post-universitare de ingineri economişti, în scopul înarmării inginerilor cu practică în producţie, cu temeinice cunoştinţe economice, cu cele mai noi descoperiri ale ştiinţei şi tehnicii.

În cadrul cursurilor post-universitare studiază ingineri (la cursuri de zi şi fără frecvenţă) din majoritatea ramurilor economiei naţionale, inclusiv sectorul chimic.

Avînd în vedere importanţa acestor cursuri pentru pregătirea economică a unor cadre inginereşti cu munci de răspundere care să poată face faţă în condiţii mai bune sarcinilor din producţie, Departamentul Învăţămîntului Superior o hotărît dezbaterea pe larg în presă a problemelor privind organizarea şi conţinutul învăţămîntului post-universitar.

Colectivul redacţional al Revistei de Chimie a dovedit solicitudine şi de această dată, hotărînd ca discuţia programată de Departamentul Învăţămîntului Superior să aibă loc în coloanele acestei reviste.

Rugăm cititorii să trimită toate observaţiile, sugestiile sau propunerile lor pe adresa redacţiei Revistei de Chimie.

ÎNVĂŢĂMÎNTUL ECONOMIC POST-UNIVERSITAR

Acad. prof. C. D. Neniţescu

După eliberarea patriei noastre de sub jugul fascist, învăţămîntul superior, sub permanenta grijă şi îndrumare a P.M.R. şi a Guvernului, s-a bucurat de condiţii de dezvoltare necunoscute în trecut. Prin reforma învăţămîntului superior din anul 1948, s-a realizat legarea acestuia de viaţă, de producţie, de munca din industrie şi din agricultură. Pe baza învăţăturii marxist-leniniste şi a experienţei sovietice, învăţămîntul de toate gradele din ţara noastră a primit o orientare realist-ştiinţifică, fiind profilat în vederea satisfacerii nevoilor din ce în ce mai mari ale economiei socialiste a ţării noastre.

După cum se ştie, industria chimică a cunoscut în anii regimului democrat-popular o măreaţă dezvoltare. Producţia industriei chimice a atins la sfîrşitul anului 1959 un nivel de opt ori mai înalt decît în anul 1938. Au fost create sau sînt în curs de a intra în funcţiune combinate uriaşe pentru producţia de cloro-sodice, derivaţi de azot şi îngrăşăminte cu azot precum şi acid sulfuric şi îngrăşăminte fosfatice. Metanul şi petrolul, folosite pînă acum numai drept combustibili, stau la baza unor procese industriale complexe pentru obţinerea de mase plastice, cauciuc sintetic, fibre sintetice şi un imens sortiment de materii intermediare necesare altor industrii sau servind nemijlocit la ridicarea nivelului de trai al oamenilor muncii.

Facultăţile de chimie industrială de la institutele politehnice din ţara noastră au sarcina de a asigura cadre cu calificare superioară pentru aceste noi şi vaste industrii. Apariţia de produse noi, de procese şi de probleme nebănuite înainte, a necesitat o profilare corespunzătoare a învăţămîntului. Au fost create cursuri pentru cele mai variate specialităţi, în concordanţă cu noile cerinţe ale industriei şi au fost înfiinţate laboratoare şi dotate corespunzător, permiţînd studenţilor să cunoască, pe lîngă fenomenele naturale fundamentale, cele mai recente procedee tehnologice pe care le vor întîlni în practică.

Pe linia de adaptare cît mai completă a învăţămîntului la cerinţele practicii, a apărut în anii din urmă, tot mai clară, necesitatea unei mai bune pregătiri economice a cadrelor tehnice cu calificare superioară. Pentru satisfacerea acestor nevoi, au fost luate o serie de măsuri, concretizate în hotărîrea C.C. al P.M.R. şi a Consiliului de Miniştri a R.P.R., cu privire la îmbunătăţirea învăţămîntului superior (nr. 1003/1957), cum şi în H.C.M. nr. 325/1958.

Pe baza acestei din urmă hotărîri au luat fiinţă, începînd din anul şcolar 1958/59, cursuri post-universitare cu durată de 2 ani, avînd drept scop pregătirea unor ingineri specialişti în problemele organizării producţiei.

Studenţii acestei forme de învăţămînt au fost selecţionaţi pe bază de concurs, dintre inginerii cu experienţă în producţie de cel puţin 5 ani, care s-au dovedit apţi pentru posturi de conducere în întreprinderi, organe centrale ale economiei, cum şi în institutele de proiectări şi cercetări. Au fost recomandaţi cu precădere, pentru a participa la cursurile post-universitare, ingineri care ocupă funcţii de directori generali, directori, directori adjuncţi din ministere sau întreprinderi cum şi ingineri şefi sau ingineri din întreprinderi şi institute. Absolvenţii examenelor şi lucrărilor de încheiere ale acestor cursuri vor primi o diplomă ce le conferă titlul de *inginer economist* în specialitatea respectivă.

Cursurile post-universitare de ingineri economişti se desfăşoară în şase secţii şi anume: tehnologia construcţiilor de maşini, mine, chi-

mie industrială, petrol, construcţii şi agricultură. Accentul principal este pus pe cursuri cu caracter economic, printre care cele mai importante sînt: economia politică, planificarea economiei naţionale, statistică teoretică şi industrială, economia ramurii industriale respective etc.

Cursurile economice ocupă 2/3 din numărul total de ore prevăzute în planul de învăţămînt. Cealaltă treime cuprinde cursuri cu caracter tehnic, care au drept scop aprofundarea unor probleme în legătură cu cele mai recente cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii. Cursurile din această categorie, ce se predau în secţia de chimie industrială, sînt: Probleme moderne în tehnologia anorganică şi organică, Operaţii şi utilaje industriale şi Sistematizarea şi proiectarea industriei chimice. Deşi concentrate într-un număr mai mic de ore, importanţa cursurilor de specialitate este la fel de mare ca şi a cursurilor economice, o perfecţionare pe linia economică nefiind posibilă fără o aplicare a tehnicii noi.

Pentru predarea acestor cursuri a fost recrutat, din organele economice centrale şi din cadrul învăţămîntului tehnic superior, un corp didactic de specialişti, bine orientaţi în problemele economiei socialiste, respectiv în cele mai noi cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii. Programele de cursuri întocmite cu grijă, îndelung discutate în colectivele de catedră şi completate cu bibliografie modernă, încearcă să traducă în practică, în mod cît mai fidel, concepţia ce stă la baza înfiinţării acestei forme de învăţămînt de tip nou.

Desigur că intervalul de timp ce a trecut de la înfiinţarea cursurilor post-universitare este încă prea scurt pentru a fi posibilă o apreciere definitivă a valorii şi importanţei lor pentru dezvoltarea industriei chimice. Afară de aceasta, în anul şcolar trecut, unele secţii au fost încadrate cu un număr prea mic de studenţi. O analiză aprofundată a muncii din primul an şcolar, efectuată de o comisie compusă din organe ale Ministerului Învăţămîntului şi Culturii şi ale Institutului Politehnic-Bucureşti, a scos în evidenţă pe lîngă rezultatele pozitive obţinute, o serie de deficienţe a căror eliminare formează o preocupare permanentă a conducerii în cel de-al doilea an şcolar.

Printre dificultăţile întîmpinate pe linia cursurilor cu caracter tehnic, trebuie semnalate în primul rînd marile deosebiri ce se observă în pregătirea şi preocupările cursanţilor proveniţi din diferitele ramuri de producţie, de exemplu din industrii anorganice, cum ar fi cimentul sau acidul sulfuric, în contrast cu cursanţii proveniţi din industrii organice, de pildă din industria medicamentelor sau a maselor plastice. Apoi, unii cursanţi pierzînd contactul timp îndelungat chiar cu aspectele clasice ale ştiinţei, întîmpină dificultăţi în asimilarea noilor cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii. Aceste deficienţe se pot însă elimina prin muncă individuală mai susţinută, ajutată de seminarii şi consultaţii destinate să orienteze lecturile particulare şi controlate prin lucrări de sinteză individuale. O propunere utilă ar fi reducerea orelor la unele cursuri pentru întărirea muncii individuale controlate şi a seminariilor. Atragerea în această muncă a unor şefi de lucrări şi asistenţi, cu practică în conducerea unor asemenea seminarii, ar fi de mare utilitate.

Din rezultatele obţinute pînă acum, avem toate motivele să sperăm că această nouă formă de învăţămînt va asigura industriei noastre cadre de conducere cu o pregătire atît tehnico-ştiinţifică cît şi economică superioară. Sîntem convinşi că aceste cadre se vor înapoia la locurile de muncă, înarmaţi cu cunoştinţe armonios echilibrate în vederea unei juste conduceri a întreprinderilor, pentru ridicarea productivităţii muncii şi construirea socialismului în ţara noastră.

OBŢINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU DIN DOLOMITELE INDIGENE CU BIOXID DE CARBON RECIRCULAT

Prof. A. Ianu, asist. Aurelia Dinescu şi asist. Agneta Cerbu

Principiul metodei: Dolomita naturală calcinată la temperaturi cuprinse între 700—830°C se descompune selectiv, funcţie de concentraţia bioxidului de carbon în atmosfera cuptorului de calcinare. Se obţine un produs format din oxid de magneziu sub forma activă şi carbonat de calciu rămas nedescompus. Acest produs poartă numele de dolomită semicalcinată. La scoaterea din cuptor aceasta se stinge cu puţină apă, cînd are loc reacţia:

$$MgO + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 \qquad (1)$$

Prin măcinare umedă pînă la fineţea sitei de 4900 ochiuri/cm^2 se formează o pastă care apoi cu apa dă o barbotină de concentraţie variabilă, prin care circulă un curent de bioxid

de carbon. În acest caz hidroxidul de magneziu conținut va trece în soluție ca bicarbonat de magneziu după reacția :

$$Mg(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow Mg(CO_3H)_2 \qquad (2)$$

în timp ce carbonatul de calciu existent în barbotină rămîne nedizolvat, deoarece bicarbonatul de magneziu este de o sută de ori mai solubil decît bicarbonatul de calciu eventual format. Datorită acestei diferențe de solubilitate se înțelege ușor dece se poate obține o separare a calciului de magneziu.

Operația de extracție este urmată de o filtrare prin care se separă șlamul de carbonat de calciu de soluția de bicarbonat de magneziu. Soluția de bicarbonat de magneziu obținută poate conține pînă la 20 g MgO/l, stabilizate prin excesul de bioxid de carbon, deși literatura de specialitate indică concentrații maxime de bicarbonat pînă la 8 g MgO/l. O astfel de soluție, lăsată în aer, depune carbonat bazic de magneziu prin pierderea bioxidului de carbon conținut, după reacția :

$$4Mg(CO_3H)_2 + H_2O \xrightarrow{aer} 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O + 5CO_2 \qquad (3)$$

Viteza de descompunere a acestor soluții poate fi mărită prin ridicarea temperaturii, agitarea soluției, insuflarea de aer sau vid ; toți acești factori accelerează alungarea bioxidului de carbon din soluție. În aer aceste soluții mai conțin încă după 24 ore, 8 g MgO/l sub formă de bicarbonat, adică tocmai concentrația indicată de literatură.

Pentru a scoate din soluție și restul de oxid de magneziu conținut sub formă de bicarbonat, se tratează soluția cu o suspensie de oxid de magneziu dintr-o șarjă precedentă, cînd are loc precipitarea întregii cantități de magneziu sub formă de carbonat bazic și anume, pînă la limita de solubilitate a acestuia. Fenomenul are loc după reacția :

$$3\,Mg(CO_3H)_2 + Mg(OH)_2 + H_2O \longrightarrow 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O + 3CO_2 \qquad (4)$$

Bioxidul de carbon rezultat din reacțiile (3) și (4) poate fi recuperat și recirculat.

Carbonatul bazic de magneziu obținut se calcinează la 650°C în cuptor cu mufă, cînd are loc reacția sa de descompunere :

$$3\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O \longrightarrow 4MgO + 3CO_2 + 5H_2O \qquad (5)$$

Bioxidul de carbon captat se recirculă.

Oxidul de magneziu obținut este de puritate farmaceutică. Pentru scopuri industriale se pot face adaosurile necesare în faza de precipitare cu oxid de magneziu. Acest produs se poate supune sinterizării.

Soluțiile mume care mai conțin circa 0,5 g MgO/l se folosesc la prepararea unor noi barbotine, deci se recirculă întocmai ca și bioxidul de carbon (vezi schema).

Eventualele pierderi de bioxid de carbon din sistem sînt acoperite cu bioxidul de carbon rezultat la obținerea dolomitei semicalcinate.

DATE EXPERIMENTALE

I. Studiul condițiilor de extracție a oxidului de magneziu din dolomită

În cercetările efectuate s-a folosit dolomită de Hunedoara măcinată la finețea sitei de 4900 ochiuri/cm^2 de compoziție chimică :

P.C.—47,05% ; SiO_2—0,82% ; Al_2O_3—0,19% ; Fe_2O_3—0,49% ; CaO—30,41% ; MgO—21,38%.

S-au luat în studiu cei mai importanți factori de care depinde extracția oxidului de magneziu din dolomită și precipitarea lui din soluțiile extrase.

A. *Temperatura de calcinare a dolomitei.* Pentru a stabili temperatura optimă de calcinare s-a calcinat dolomita la temperaturi de la 500°C la 1 100°C din 50° în 50°, iar în intervalul 650—900°C din 30° în 30°, în cuptor electric de laborator, ținîndu-se palier de 3 ore la temperatura indicată. Citirile s-au făcut cu ajutorul unui termoelement Pt-Pt. Rh.

Din materialul calcinat la fiecare temperatură, ținînd seama de pierderile prin calcinare, s-au făcut barbotine de 6 concentrații diferite, alese intenționat mai diluate pentru a garanta un maximum de solubilizare a oxidului de magneziu conținut.

Din rezultatele experimentale se constată extracții procentuale ce variază între 5—90% MgO în MgO total conținut. Se constată, de asemenea, că există două maxime de extracție: unul în jurul temperaturii de 740°C și altul între 950—1 000°C. Cel de-al doilea maxim nu este avantajos, deoarece la această temperatură o bună parte a carbonatului de calciu conținut în dolomită este transformat și el în oxid de calciu, care aduce după sine un consum nejustificat de bioxid de carbon în timpul extracției, reformînd carbonatul de calciu și, în plus, dă produse greu de filtrat. Din acest motiv alegem ca temperatură optimă de calcinare a dolomitei temperatura de 740°C, cînd extracțiile corespund la circa 75—85% MgO din MgO total conținut.

B. *Timpul de extracție.* Pe materialul calcinat la 740°C s-au făcut determinări pentru stabilirea influenței timpului de extracție asupra randamentului de extracție. Rezultatele sînt date în fig. 1.

Cantitățile de oxid de calciu extrase concomitent sînt neglijabile.

C. *Concentrația barbotinei.* S-au cercetat apoi condițiile de obținere a unei barbotine optime ; pentru aceasta s-a luat dolomită cal-

cinată la 740°C în cantități cuprinse între 6,7—167 g dolomit, calculat în dolomit necalcinat la un litru de apă. Aceste probe au fost extrase cu bioxid de carbon timp de 4 ore la

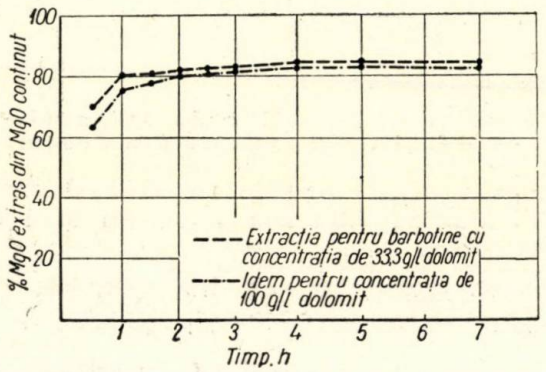


Fig. 1. Influența timpului asupra randamentului de extracție.

temperatura băii de extracție de 20°C. Rezultatele sînt prezentate în fig. 2.

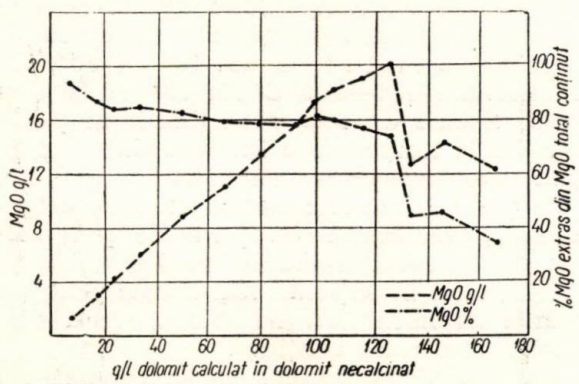


Fig. 2. Determinarea concentrației optime a barbotinei de extracție.

Din examinarea datelor experimentale se vede că pentru o barbotină care conține o cantitate de 126 g/l dolomit se obține o concentrație optimă de oxid de magneziu de 20,11 g/l MgO extrăgîndu-se 74,24% din oxidul de magneziu conținut, iar din oxidul de calciu conținut în dolomită se extrage doar 0,11%.

D. *Temperatura de extracție.* Influența acestui factor s-a determinat pe probe calcinate la 740°C, formînd barbotine de concentrații diferite, cuprinse între 33—133 g/l dolomit calcinat calculat în dolomit necalcinat. Extracțiile s-au făcut la temperaturi bine determinate de 0°, 10°, 20°, 30°, 40°C; rezultatele sînt date în fig. 3.

Din diagramă rezultă că temperaturile cuprinse între 10—20°C sînt cele mai favorabile din punct de vedere al randamentului de extracție cît și a posibilităților de realizare industrială.

E. *Influența concentrației bioxidului de carbon folosit la extracție, asupra randamentului de extracție.* S-au făcut determinări de extracție ale oxidului de magneziu lucrînd cu barbotine de 100 g/l dolomit calcinat calculat în dolomit necalcinat, la temperaturi între 18—19°C, timp de 2 și 3 ore, variind pentru fiecare din aceste durate de extracție concentrația în bioxid de carbon a gazelor insuflate în coloana de extracție. Rezultatele acestor determinări sînt date în fig. 4. Din diagramă rezultă că presiunea parțială a bioxidului de carbon în amestecul de gaze folosit este de o deosebită importanță în ceea ce privește randamentul de extracție cît și concentrația litrică în oxid de magneziu obținută. Acest lucru se explică prin faptul că, pe măsură ce diluăm cu aer bioxidul de carbon insuflat, soluțiile de bicarbonat de magneziu devin din ce în ce mai instabile, depunînd încă în timpul barbotării o parte din oxidul de magneziu extras, sub formă de carbonat bazic care se amestecă cu șlamul respectiv.

Acest lucru se constată ușor din fig. 4, cînd concentrația soluțiilor extrase la 3 ore este mai mică decît la 2 ore, adică invers decît se observă în cazul cînd se folosește bioxid de carbon 100%.

Este de la sine înțeles că o mărire a presiunii amestecului de gaze folosit la extracție va influența favorabil extracția, chiar la procente mai mici de bioxid de carbon, cu condiția ca presiunea parțială a acestuia să atingă valori de o atmosferă.

Din studiul factorilor mai sus menționați se pot desprinde deci următoarele condiții de lucru :

— Temperatura optimă de calcinare a dolomitei la 740°C cu o toleranță de ±20°C.

— Este suficient timpul de extracție de 2—2½ ore.

— Barbotine de concentrație 100—125 g/l dolomit calcinat calculat în dolomit necalcinat asigură un randament optim atît în ceea ce privește extracția cît și concentrația litrică de oxid de magneziu.

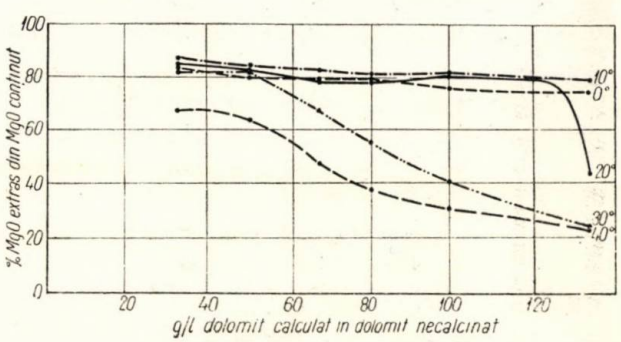


Fig. 3. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție.

— Temperatura de extracție optimă este cuprinsă între 10—20°C.

— Concentrația amestecului de bioxid de carbon și aer pentru a asigura o extracție

mulţumitoare din punct de vedere industrial trebuie să fie cuprinsă între 40—60%, la o presiune de 2,5 atmosfere, adică presiunea de regim în coloanele de extracţie.

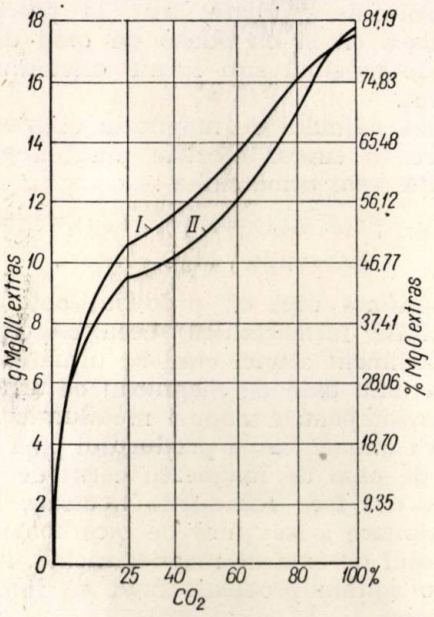


Fig. 4. Influenţa concentraţiei CO_2 în amestecul de gaze folosit, asupra randamentului de extracţie.

II. Studiul condiţiilor de precipitare a carbonatului bazic de magneziu din soluţiile de bicarbonat

În această parte a studiilor de laborator s-a urmărit să se determine condiţiile optime de precipitare ale bicarbonatului de magneziu din soluţii sub formă de carbonat bazic. În acest scop, soluţiile de bicarbonat de magneziu filtrate au fost supuse diferitelor influenţe care determină precipitarea carbonatului bazic de magneziu. Aşa de exemplu soluţiile au fost lăsate libere în aer, au fost agitate sau s-a insuflat aer cu scopul de a pierde bioxidul

Tabela 1

Felul precipitării	MgO conţinut iniţial în soluţie, g/l	Timp, h	MgO rămas în soluţie, g/l	Observaţii
Repaos	19,36	2	18,66	
	13,26	21	10,24	
	19,36	23	9,44	
	13,34	26	8,98	
	12,74	27-30'	8,87	
	19,36	48	6,76	
Agitare	19,36	2	15,42	
	19,36	2-30'	13,79	
	19,36	3-agitare +20-repaos	8,59	
	13,26	4-agitare +20-repaos	6,20	
Insuflare aer	12,00	3-30'	6,20	
	16,28	3-30'	4,14	Debit mare de aer
	16,25	3-30'	2,45	Debit şi mai mare de aer

de carbon şi prin deplasarea echilibrului să se ajungă la precipitarea carbonatului bazic. În tabela 1 sînt date rezultatele obţinute prin astfel de încercări.

Din analiza generală a acestor date se conturează deci că : se poate face o precipitare a oxidului de magneziu din soluţie utilizînd unul din factorii arătaţi.

Problema care se pune este aceea a scoaterii restului de oxid de magneziu conţinut în soluţie prin precipitare cu oxid de magneziu în conformitate cu reacţia (4), plecînd de la soluţii cu maximum 9 g MgO/l sub formă de bicarbonat solubil sau soluţii şi mai sărace în cazul insuflării cu aer.

În acest scop s-a procedat la studiul factorilor care influenţează precipitarea bicarbonatului la adăugarea oxidului de magneziu.

A. *Cantitatea de oxid de magneziu necesară precipitării.* S-a adăugat la soluţii al căror conţinut în oxid de magneziu este cunoscut 1/4; 1/2; 1; $1^1/_2$ şi 3 moli de oxid de magneziu pentru a găsi cantitatea necesară de oxid de magneziu ce trebuie adăugat pentru a obţine o cît mai completă precipitare a oxidului de magneziu conţinut în soluţie.

Precipitarea se face la 20°C timp de două ore prin agitare, apoi se analizează cantitatea de oxid de magneziu rămasă în soluţie. Rezultatele acestor cercetări sînt date în tabela 2.

Tabela 2

STABILIREA RAPORTULUI OPTIM MOLAR PENTRU PRECIPITAREA OXIDULUI DE MAGNEZIU

MgO conţinut, g/l	Timp de agitare, h	Moli MgO adăugaţi la un mol MgO din soluţie	MgO g/l rămas în soluţie
2,855	2	0,50	1,837
5,710	2	0,75	1,190
2,855	2	1,00	0,802
2,855	2	1,50	0,601
2,855	2	2,00	0,581
2,855	2	3,00	0,581
31,280	2	1,50	0,443
16,190	3	1,50	0,458
5,312	1	1,50	0,665

Se vede că pentru un adaos de $1^1/_2$—2 moli se extrage aproape în totalitate oxidul de magneziu rămânînd în soluţie o cantitate de 0,5—0,6 g MgO/l, care nu poate fi valorificată nici la adaosuri mai mari de oxid de magneziu. Aceasta fiind limita de solubilitate a oxidului de magneziu în apă — 0,5 g/l. Deci cantitatea necesară de oxid de magneziu pentru o bună precipitare a bicarbonatului de magneziu conţinut în soluţie este cuprinsă între 1—$1^1/_2$ moli oxid de magneziu, faţă de oxidul de magneziu conţinut în soluţie sub formă de bicarbonat.

B. *Timpul de precipitare.* S-a cercetat apoi timpul optim de agitare pentru precipitare a oxidului de magneziu. La soluţii cu un conţinut cunoscut de oxid de magneziu s-au adăugat 2, $1^1/_2$, 1 şi $^1/_2$ moli la temperatura

de 20°C şi s-a agitat timp variat între 1/4—3 ore, dozîndu-se cantitatea de oxid de magneziu rămas în soluţie. Rezultatele sînt date în fig. 5.

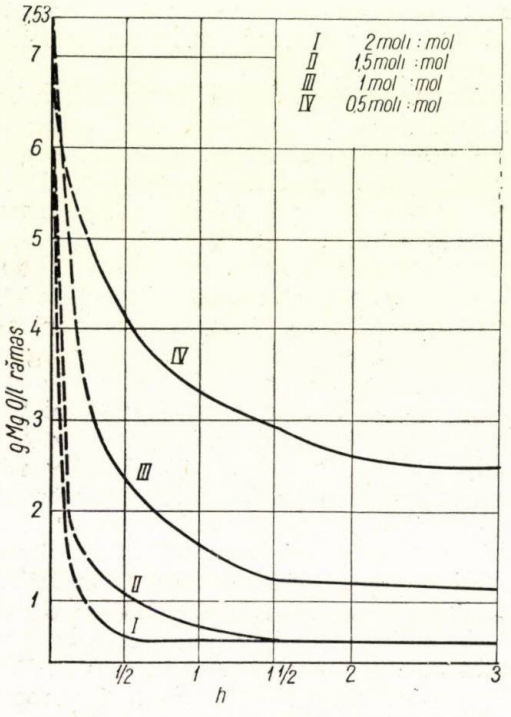


Fig. 5. Influenţa timpului de precipitare asupra randamentului de extracţie a MgO din soluţiile de bicarbonat.

Din studiul fig. 5 se constată că este suficientă adăugarea de $1^1/_2$ moli de oxid de magneziu faţă de oxidul de magneziu din soluţie pentru ca să ajungem la o precipitare în timp de $1^1/_2$ ore.

C. *Influenţa temperaturii asupra precipitării.* S-a urmărit apoi influenţa temperaturii asupra precipitării. În condiţiile optime de precipitare determinate mai sus s-au efectuat precipitări de oxid de magneziu la temperaturile de : 0°, 10°, 20° şi 30°C. Rezultatele sînt date în tabela 3.

Tabela 3

STABILIREA TEMPERATURII OPTIME DE PRECIPITARE

Temperatura soluţiei, °C	Moli MgO adăugaţi la un mol MgO din soluţie	MgO rămas în soluţie, g/l
0	1,5	1,238
10	1,5	0,925
20	1,5	0,651
30	1,5	0,588

Din determinări se vede că temperatura de 20°C este suficientă pentru obţinerea unei bune precipitări.

Caracteristicile carbonatului bazic de magneziu şi ale produsului finit (oxid de magneziu)

Carbonatul bazic de magneziu precipitat din toate soluţiile studiate, atît la precipitarea fără adaos cît şi cu adaos de oxid de magneziu, se prezintă sub formă cristalină, uşor de filtrat.

Analiza oxidului de magneziu obţinut, după calcinare în cuptor electric pînă la greutate constantă, este următoarea :

SiO_2—0,10% ; Al_2O_3—0,10% ; Fe_2O_3—0,09% ; CaO—0,17% ; MgO—99,53%.

Se constată deci că produsul obţinut este de puritate farmaceutică, ceea ce constituie un impediment atunci cînd se urmăreşte producerea unui oxid de magneziu ce urmează a fi sinterizat pentru scopuri metalurgice.

Pentru impurificarea produsului pînă la procentul de oxid de magneziu cerut de beneficiari se pot face adaosurile necesare în faza de precipitare a soluţiilor de bicarbonat, odată cu adaosul de oxid de magneziu cînd, implicit, avînd o agitare produsul final va fi complet omogenizat.

Pentru a ne apropia de condiţiile industriale de lucru în sistem continuu s-au efectuat o serie de determinări într-o coloană verticală de 1,5 m lungime, confecţionată din sticlă. Pe la partea superioară se lasă să cadă în coloană barbotina sub agitare, pentru o bună omogenizare. Pe la partea inferioară se introduce bioxid de carbon 100% şi se lasă să se scurgă produsul de extracţie.

Timpul de retenţie în coloană a variat între 2—2,30 ore ; concentraţia barbotinelor a fost de 126 şi 100 g/l dolomit calcinat calculat în dolomit necalcinat ; densitatea barbotinei fiind de 1,0438.

În scopul menţinerii unei temperaturi constante coloana este prevăzută cu o manta de răcire prin circulaţie cu apă. Temperatura a variat între 15—20°C.

O parte din datele de laborator obţinute sînt arătate în tabela 4.

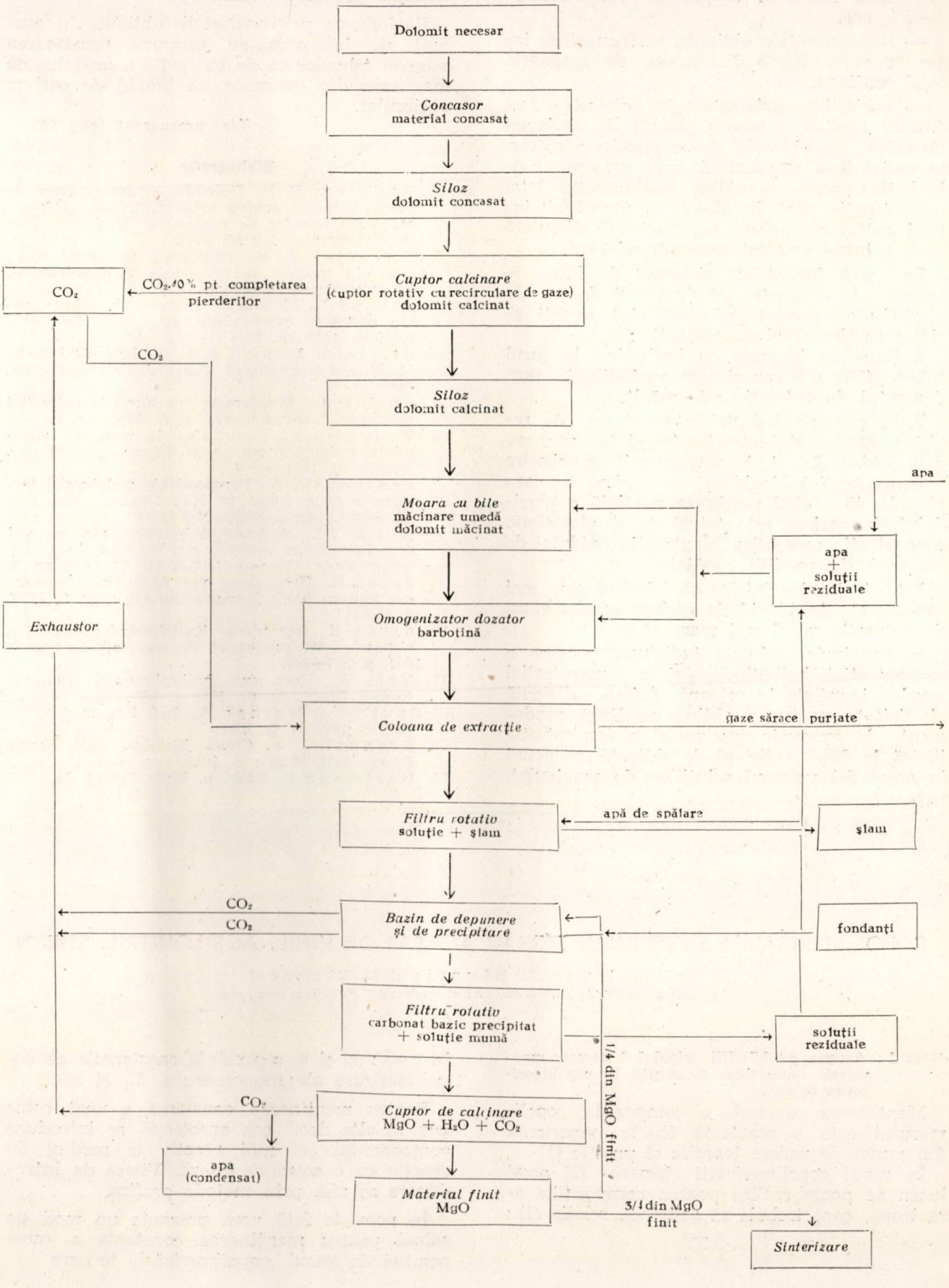
Tabela 4

Nr. crt.	Concentraţia barbotinei calculată în dolomit necalcinat, g/l	Timp de barbotare, h	MgO extras g/l	MgO extras din total conţinut, %	Temperatura coloanei de extracţie, °C
1	126	2	17,8	60,61	18
2	126	2—30'	19,4	72,07	18
3	100	2—30'	16,4	77,00	15
4	100	2—30'	16,25	76,00	20

Din datele obţinute se constată următoarele:

— Este preferabil să se lucreze cu barbotine cuprinse între 100—126 g/l dolomit calcinat recalculat la material necalcinat.

Schema extragerii MgO din dolomite cu CO_2 recirculat



— Este suficient timpul de barbotare de 2—2½ ore.

— Randamentele obținute sînt cuprinse între 60—77% MgO din oxidul de magneziu total conținut.

— Barbotina carbonatată în coloană a fost filtrată pentru a separa șlamul de carbonat de calciu și hidroxid de magneziu neextras. O recirculare a șlamului prin reformare de barbotine poate să ridice randamentul total de extracție pînă la 80—90%. Oportunitatea unei astfel de soluții nu poate fi discutată decît printr-un calcul economic adecvat.

La scară industrială sistemul de lucru în coloane de extracție prezintă doi factori de elasticitatea procedeului care sînt meniți să ridice randamentul de extracție :

1. Dacă se lucrează cu barbotine în jurul a 10% (100 g/l) sau și ceva mai diluate, randamentul de extracție este mărit.

2. În coloane industriale presiunea de regim a gazelor de extracție (ca și în cazul sodei), este de 2,5 at. Aceasta permite o coborîre a concentrației bioxidului de carbon în gaze pînă la 40% cînd presiunea parțială a bioxidului de carbon este totuși de o atmosferă, concentrație care asigură extracția oxidului de magneziu în condițiile arătate.

Este de la sine înțeles că folosind gaze mai concentrate în bioxid de carbon randamentul de extracție va fi mai mare.

În concluzie, printr-o judicioasă alegere a concentrației barbotinelor și a concentrației gazelor insuflate în coloană, există suficientă elasticitate pentru a obține pe lîngă randamente de extracție maxime și o concentrație litrică în MgO suficient de ridicată, reducînd în acest fel volumul soluțiilor de manipulat.

Schema procesului tehnologic

Bazîndu-ne pe rezultatele obținute în studiul de laborator se propune următoarea schemă tehnologică de extracție a oxidului de magneziu din dolomite cu bioxid de carbon recirculat.

Text prescurtat. (pag. 203).

Bibliografie

1. Budnicov P. P., Dolomita și apele sărate de Sivaș, ca surse pentru extragerea MgO și fabricarea materialelor de magnezită. Traducere. Bul. de documentare DICM, 1948.
2. Kuznețov A. M., Fabricarea magneziei caustice din materie primă locală și folosirea ei. Promostroizdat, Moscova, 1948.
3. Jakoby L., Metalurgia și materiile prime pentru obținerea magneziului. Bän. Koh. Laj. aluminium, 1947, nr. 27.
4. Streleț H. L., Tait A. I., Guleanțki B. S., Metalurgia magneziului, Moscova, Metallurghizdat, 1950.
5. Balint I., Problemele prelucrării dolomitei maghiare. Magyar kémia, p. 7, 1952, nr. 7.
6. Waloszyn S., Contribuție la problema zăcămintelor indigene pentru producerea magneziului. Hutnik, *21*, 1954, nr. 6.
7. Szulyovzki A., Perspectivele metalurgiei termice a magneziului în R.P. Ungară, Budapest. Oktatóșági Jegvzetellátó Vál. 1957.
8. Kotik P.L., Arderea dolomitelor care se ard greu în cuptoare rotative care lucrează după procedeul umed. Ogneuporî. U.R.S.S. *23*, 1958, nr. 3.
9. Eigen H., Herstellung von halbsauren Dolomit mit aktiven MgO. Zement-Kalk-Gips, nr. 2, 1955, p. 44—47.
10. Eigen H., Der ideale Kalkdrochofen mit 70% termischen Wirkungsgrad. Zement-Kalk-Gips, nr. 7, 1954, p. 377—384.
11. Noll W., Über den halbgebrannten Dolomit. Angew. Chem., nr. *62*, 1950, p. 567—572.
12. Boullon și Weiner A., Pat. Fr., nr. 708.712/1930 C. 1951, II, p. 2041.
13. Frankel J. J., Chem. Metalurg. Soc. South. Africa. 1937, 38/237, C. 1938, I, p. 3818.
14. Hartmann F., Stahl u. Eisen 1949, t. 51.

COPOLIMERIZAREA SISTEMULUI TERNAR ACETAT DE VINIL, ACRILONITRIL, STIREN

O. F. Solomon, M. Dimonie și M. Tomescu

Laboratorul de chimie macromoleculară al Institutului Politehnic București

Nota I : **Asupra posibilității calculului necesar menținerii compoziției constante în copolimerizarea ternară**

Menținerea constantă a compoziției copolimerului este o problemă foarte importantă din punct de vedere teoretic și practic [1].

În cazul copolimerizării binare [2] acest lucru se poate realiza pentru compozițiile azeotrope, care trebuie să satisfacă relația (1) :

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1}$$

în care : r_1 și r_2 reprezintă constantele de copolimerizare ale monomerului M_1 și M_2.

Pentru menținerea constantă a unei compoziții, alta decît cea azeotropă, se introduce componentul cel mai reactiv în mediul de reacție cu o anumită viteză. Viteza de introducere se află prin metode grafice.

În nota de față vom prezenta un mod de calcul pentru menținerea constantă a compoziției în cazul copolimerizării ternare.

Cunoscînd $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_3]$, compoziția monomerilor și ținînd seama de ecuațiile lui Alfrey [1]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{[dM_2]} = \frac{[M_1]\left[\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}}\right]}{[M_2]\left[\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{31}}\right]} \cdot \frac{\left[[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right]}{\left[[M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right]} \quad (1)$$

$$\frac{m_3}{m_2} = \frac{d[M_3]}{[dM_2]} = \frac{[M_3]\left[\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}}\right]}{[M_2]\left[\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{31}}\right]} \cdot \frac{\left[[M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}}\right]}{\left[[M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right]} \quad (2)$$

$$m_1 + m_2 + m_3 = 1 \quad (3)$$

Se poate calcula compoziția copolimerului:

$$m_1 = \frac{A}{1 + A + B} \quad (4)$$

$$m_2 = \frac{1}{1 + A + B} \quad (5)$$

$$m_3 = \frac{A}{1 + A + B} \quad (6)$$

m_1, m_2, m_3, fiind fracțiile molare ale monomerilor din copolimer, în care:

$$A = \frac{[M_1^0]\left[\frac{[M_1^0]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2^0]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3^0]}{r_{31}r_{23}}\right]}{[M_2^0]\left[\frac{[M_1^0]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2^0]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3^0]}{r_{32}r_{31}}\right]} \cdot \frac{\left[[M_1^0] + \frac{[M_2^0]}{r_{12}} + \frac{[M_3^0]}{r_{13}}\right]}{\left[[M_2^0] + \frac{[M_1^0]}{r_{21}} + \frac{[M_3^0]}{r_{23}}\right]}$$

$$B = \frac{[M_3^0]\left[\frac{[M_1^0]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2^0]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3^0]}{r_{13}r_{23}}\right]}{[M_2^0]\left[\frac{[M_1^0]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2^0]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3^0]}{r_{32}r_{31}}\right]} \cdot \frac{\left[[M_3^0] + \frac{[M_1^0]}{r_{31}} + \frac{[M_2^0]}{r_{32}}\right]}{\left[[M_2^0] + \frac{[M_1^0]}{r_{21}} + \frac{[M_3^0]}{r_{23}}\right]}$$

Păstrarea acestei compoziții constante se realizează prin introducerea în sistem a monomerilor ce se consumă mai repede.

Pentru a găsi această viteză de introducere trebuie să se construiască grafic curba conversie, funcție de timp pentru copolimerizare ternară cu compoziție constantă. Găsirea curbei se face experimental în modul următor:

Din amestecul de monomeri supus polimerizării se ia o probă la timpul t_1 și se determină conversia globală. După timpul t_1 compoziția copolimerului va fi m_1, m_2 m_3 iar a amestecului de monomeri va fi $[M_1']$, $[M_2']$, $[M_3']$.

Pentru a avea din nou compoziția inițială M_1^0, M_2^0, M_3^0 în amestecul de monomeri trebuie adăugate după acest timp t_1 cantități determinate din monomerii M_1 și M_2 mai reactivi.

Pentru a găsi aceste cantități se face următorul calcul: noua compoziție a amestecului de monomeri reprezentată prin fracțiile molare $[M_1']$, $[M_2']$, $[M_3']$ va fi:

$$[M_1'] = \frac{N_1'}{N_1' + N_2' + N_3'} \quad (7)$$

$$[M_2'] = \frac{N_2'}{N_1' + N_2' + N_3'} \quad (8)$$

$$[M_3'] = \frac{N_3'}{N_1' + N_2' + N_3'} \quad (9)$$

$$N_1' = N_1^0 - n_1^0 \quad (10)$$

$$N_2' = N_2^0 - n_2^0 \quad (11)$$

$$N_3 = N_3^0 - n_3^0 \quad (12)$$

N_1', N_2', N_3' — numărul de moli al noii compoziții de monomeri;

N_1^0, N_2^0 N_3^0 fiind numărul de moli de monmeri în amestecul inițial;

n_1^0, n_2^0, n_3^0 — numărul de moli de monomer intrat în copolimer.

$$n_1 = m_1 \eta k \quad (13)$$

$$n_2 = m_2 \eta k \quad (14)$$

$$n_3 = m_3 \eta k \quad (15)$$

în care:

$$k = N_1^0 + N_2^0 + N_3^0$$

η = conversie.

Dacă notăm cu n_{1x}^0, n_{2x}^0, n_{3x}^0 numărul de moli pe care trebuie să-i adăugăm pentru a ajunge la compoziția M_1^0, M_2^0, M_3^0 se obține

$$[M_1^0] = \frac{N_1' + n_{1x}^0}{N_1' + n_{1x}^0 + N_2' + n_{2x}^0 + N_3'} \quad (16)$$

$$[M_2^0] = \frac{N_2' + n_{2x}^0}{N_1' + n_{1x}^0 + N_2' + n_{2x}^0 + N_3'} \quad (17)$$

$$[M_3^0] = \frac{N_3'}{N_1' + n_{1x}^0 + N_2' + n_{2x}^0 + N_3'} \quad (18)$$

Necunoscutele n_{1x}^0, n_{2x}^0, n_{3x}^0 se află rezolvînd sistemul de ecuații format din ecuațiile (16) și (17).

Soluţiile sistemului sînt :

$$n^0_{1x} = \frac{N'_1[[M^0_2]-1]-[M^0_1][k+N'_2]}{1-[M^0_1]-[M^0_2]} \quad (19)$$

$$n^0_{2x} = \frac{N'_2[[M^0_1]-1]+[M^0_2][k+N'_1]}{1-[M^0_1]-[M^0_2]} \quad (20)$$

În mod similar se conduce calculul pentru timpul t_2, conversia $\eta_1 \leqslant 10\%$ şi compoziţia II-a de copolimer m'_1, m'_2, m'_3 şi aşa mai departe pînă la conversia totală a amestecului.

O dată determinată această curbă, conversie funcţie de timp la compoziţie constantă, cu ajutorul ecuaţiilor (19, 20) se pot determina cantităţile de monomer ce trebuie adăugate din timp în timp pentru conversii care să nu depăşească pe fiecare etapă o conversie mai mare de 10%.

Pentru verificarea modului de calcul s-au efectuat un număr de copolimerizări în sistem ternar care vor fi comunicate într-o notă separată [3].

Bibliografie

1. Alfrey T., Goldfinger G., J. Chem. Phys., 12,322, 1944.
2. Russel J. Hane, Ind. Eng. Chem., 49,208—9, 1957.
3. Solomon O. F., Tomescu M. şi Dimonie M., B.I.P.B., sub tipar.

CONTRIBUŢII LA BENZOILAREA NAFTALENULUI

I. Reichel şi R. Vîlceanu

Benzoilarea naftalenului a fost cercetată în trecut de numeroşi autori, constatîndu-se că în prezenţa clorurii de aluminiu reacţia de mono-condensare duce, în general, la formarea unui amestec de 1- şi 2-benzoilnaftalen [1]. Metodele încercate în vederea separării amestecului s-au bazat, fie pe solubilitatea puţin diferită a izomerilor în etanol, fie pe cristalizarea picratului izomerului -β din soluţia benzenică [2]. Aceste metode apar destul de laborioase şi nesigure, mai ales din cauza unor fracţiuni eutectice în amestec, ceea ce ar explica şi unele date contradictorii.

Lucrînd la temperaturi scăzute în mediu de sulfură de carbon [2], nu s-a observat decît formarea izomerului α. În mediu de nitrobenzen predomină mult formarea izomerului β, iar în alţi solvenţi organici s-au obţinut amestecuri, cu predominarea unuia din izomeri.

C. D. Nenitescu şi colaboratorii au obţinut 1-benzoilnaftalen prin încălzirea clorurii de benzoil şi a naftalenului, fără folosirea clorurii de aluminiu. Ei au arătat în acelaşi timp că de aluminiu. Ei au arătat în acelaşi timp că prezenţa catalizatorului face posibilă decurgerea reacţiei la temperaturi scăzute [3].

Noi am examinat reacţia de condensare a clorurii de benzoil cu naftalenul sub influenţa catalitică a combinaţiei moleculare de adiţie ($AlCl_3 . CH_3NO_2$), deoarece în lucrări anterioare [4] am putut constata unele particularităţi importante ale acestui catalizator modificat, îndeosebi păstrarea fazei omogene pînă la sfîrşitul reacţiei cît şi efecte catalitice moderate. În acelaşi timp ne-a interesat dacă, şi în ce măsură, momentul dipol propriu al catalizatorului modificat [4] influenţează asupra reacţiei, deoarece unii autori [5] au semnalat influenţe importante asupra formării izomerilor la acetilarea naftalenului în funcţie de momentul dipol al mediului.

Executînd reacţia în mediu de sulfură de carbon drept solvent şi la temperatură scăzută (0°C), s-a produs benzoilarea naftalenului în poziţia -1. Randamentul reacţiei a fost de 90% produs brut sau 72% produs pur. Aici nu s-a observat formarea izomerului -2. Prin condensarea intramoleculară a 1-benzoilnaftalenului, topire cu clorură de aluminiu la 150°C, s-a format benzatronă, cu randamente de peste 40% din preparatul brut şi de peste 80% din cel pur.

Executînd reacţia de benzoilare, în absenţa vreunui solvent şi practic în mediu influenţat de nitrometan, de asemenea la temperatură scăzută (0°C), s-a produs benzoilarea naftalenului cu un randament global de 65%. Produsul iniţial reprezintă un amestec de produse izomere, cu predominarea 2-benzoilnaftalenului. Prin cristalizarea fracţionată din etanol, am putut izola din acest amestec : 56% izomerul -2 (p.t. = 82°C), 20% izomerul -1 (p.t. = 75°C) şi aproximativ 20% amestec (cu p.t. = 70°C) ce nu s-a separat.

Încercările noastre de dibenzoilare a naftalenului sub influenţa catalizatorului modificat, executate la diferite temperaturi, în mediul unor variaţi solvenţi organici şi în condiţii diferite de amestecare a reactanţilor, au dus la formarea unor amestecuri complicate de produse, care nu au putut fi caracterizate şi separate în mod satisfăcător.

În concluzie se poate constata că reacţia de condensare a clorurii de benzoil cu naftalen, sub influenţa catalitică a combinaţiei moleculare de adiţie ($AlCl_3$, CH_3NO_2) decurge în esenţă, potrivit schemei generale în ceea ce priveşte formarea izomerilor. Influenţa

particulară a catalizatorului modificat se manifestă în păstrarea mediului practic omogen pînă la sfîrşit şi printr-un efect catalitic relativ moderat.

Partea experimentală

1. Sinteza 1-benzoilnaftalenului

Într-un balon de sticlă Jena cu gîtul lung, prevăzut cu agitator, termometru şi refrigerent ascendent, s-au dizolvat 13 g naftalen pulverizat în 120 cm^3 sulfură de carbon şi 8 cm^3 (= 8,8 g) nitrometan. La această soluţie slab galbenă s-au adăugat 14,2 g clorură de benzoil, apoi în porţiuni şi sub agitare mecanică la temperatura de —5°C, 15 g clorură de aluminiu anhidră, agitarea amestecului continuîndu-se timp de 28 de ore. La adaosul de clorură de aluminiu, amestecul s-a colorat treptat în portocaliu, iar după aproximativ 12 ore s-a separat încet un produs portocaliu net, care după 28 de ore s-a filtrat uşor, filtratul fiind de aceeaşi culoare.

Acest precipitat s-a descompus sub agitare într-un balon ce conţinea 500 cm^3 apă acidulată şi 3 cm^3 acid clorhidric de 15%, la temperatura de 30°C. S-a separat un precipitat care s-a aglomerat pe fundul vasului şi care s-a filtrat uşor şi repede. După uscare, am obţinut 21 g produs alb-gălbui cristalin, avînd punctul de topire 68—69°C.

O probă de 1,5 g din acest preparat s-a cristalizat din 6 cm^3 etanol absolut, aproape fierbinte, obţinîndu-se după răcire 1,2 g 1-benzoilnaftalen sub forma unor grăunţe prismatice strălucitoare, cu p.t. = 75—75,5°C. Din filtratul etanolic s-au mai obţinut, după evaporarea solventului, cantităţi mici de produs alb-gălbui, cu punctul de topire 119—120°C, deci acid benzoic impurificat cu puţin 1-benzoilnaftalen.

Încercînd să punem în evidenţă eventuale cantităţi mici de 2-benzoilnaftalen, am dizolvat 1 g preparat brut într-o soluţie de 1 g acid picric în 10 cm^3 benzen şi am filtrat la cald. La răcire s-au format cristale galbene, care au început să se topească la 70°C. Proba nu a dovedit deci formarea izomerului -2.

2. Condensarea intramoleculară a 1-benzoilnaftalenului

S-au amestecat 2 g 1-benzoilnaftalen brut cu 20 g clorură de aluminiu, în condiţii anhidre şi s-au încălzit sub agitare pînă la 150°C, la care s-a menţinut timp de 2,5 ore. Topitura s-a colorat mai întîi în roşu, apoi a devenit verde. În timpul încălzirii s-a degajat intens acid clorhidric gazos, iar pe pereţi a sublimat clorură de aluminiu. După prelucrarea obişnuită a topiturii [6] s-au obţinut 0,6 g benzantronă relativ pură, cu p.t.= 171—172°C.

Aceeaşi reacţie a fost executată în condiţii asemănătoare şi asupra 1-benzoilnaftalenului purificat. În această probă s-au putut izola 2 g benzantronă, cu p.t. = 169°C. Randamentul reacţiei a fost aici deosebit de mare, în schimb puritatea preparatului a fost mai redusă.

Reacţia executată cu un amestec de $AlCl_3$: NaCl (16 g : 3,6 g) a dus la rezultate similare. Menţionăm însă că spre sfîrşitul reacţiei topitura s-a întărit şi am fost nevoiţi să oprim agitarea.

3. Formarea amestecului de produse monobenzoilate ale naftalenului şi separarea amestecului

S-a executat reacţia de condensare, lăsînd să reacţioneze 25,6 g naftalen cu 28,4 g clorură de benzoil, în prezenţa a 20 g nitrometan şi 40 g clorură de aluminiu. După ce a stat peste noapte temperatura a fost lăsată să se urce la 18°C, la care s-a menţinut timp de 24 ore. Spre sfîrşit, amestecul a devenit foarte vîscos.

Descompunerea produsului s-a făcut cu 700 cm^3 apă acidulată, separîndu-se o suspensie brună-roşcată. Aceasta s-a depus după 1—2 ore de staţionare, filtrarea decurgînd încet. Precipitatul izolat cîntărea 29,5 g. Din soluţia etanolică a preparatului brut s-au separat şi produşi coloraţi în violet şi verde, ceea ce arată că s-au format şi produşi secundari. Punctul de topire al preparatului brut a variat între 63 şi 69°C, reprezentînd un amestec de produse izomere 1- şi 2-benzoilate.

După numeroase şi variate încercări s-a constatat, aplicînd metoda de separare a amestecului pe baza diferenţei de solubilitate în etanol, predominarea izomerului 2-benzoilnaftalen în amestec. Din 2 g preparat brut s-au putut obţine 0,85 g produs cu p.t. = 82°C, 0,3 g produs cu p.t. = 75°C şi 0,3 g amestec cu p.t. = 70°C.

Separarea amestecului sub forma picratului 2-benzoilnaftalen din soluţia benzinică nu a dat rezultate bune.

Bibliografie

1. Rospendovski C. R., *102*, 872, 1886 ; Roux, Ann. Chem., 6, *12*, 341, 1887 ; Elbs, J. prakt. Chem., 2, *35*, 503, 1887 ; Montagne, Rec. trav. chim., *26*, 273, 1907.
2. Perrier G., Berl., *33*, 815, 1900 ; Perrier G. şi Caille H., C. R., *146*, 769, 1911 ; Caille H., C. R., *153*, 393, 1911 ; Fieser, Exp. org. chem., Heath, 1935, 193 ; Barbot A., Bull. Soc. Chim. France, *47*, 1314, 1930.
3. Neniţescu C. D., Ann., *491*, 210, 1931 şi C. A., *26*, 1257.
4. Reichel I. şi Vîlceanu R., Studii şi Cercetări ştiinţ., Acad. R.P.R., Timişoara, III, 1956, 1—2, 17, IV, 1957 ; 1—2 15 şi 27 ; IV, 1957 ; 3—4, 20 ; V, 1958, 1—2, 35.
5. Bassilios H. F., Maker S. M., Salem A. Y., Bull. Soc. Chim. France, 1954, *1*, 72, Ref. Journal, Moscova, 1955 ; *2*, nr. 2070.
6. * * * FIAT, nr. 1313, 1948, II, 32.

FOLOSIREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE CA ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE ÎN R. P. R.

Ing. S. Benari

Folosirea produselor secundare ale industriei chimice, metalurgice, carbonifere, ape de sonde etc. a luat în ultimii ani în țările cu industrie dezvoltată un avînt deosebit. Tehnica preparării îngrășămintelor pe bază de zguri, cenuși, pulberi, nămoluri, resturi de la îmbogățirea minereurilor, a ajuns la un nivel înalt în Uniunea Sovietică, putîndu-se pune cantități importante pentru experimentări la dispoziția institutelor de cercetări.

Tehnologia îngrășămintelor cu microelemente folosește pentru molibden și cobalt metodele și mijloacele tehnologice aplicate la obținerea elementelor rare, iar pentru îngrășămintele cu mangan, zinc, cupru, bor, folosește metodele obișnuite ale industriei chimice și metalurgice.

În cele ce urmează vom analiza posibilitățile de întrebuințare și în țara noastră a deșeurilor și zgurilor, în lumina celor mai noi date din literatura de specialitate, relevînd totodată cîteva probleme deschise.

Îngrășăminte cu microelementul bor

Borul este necesar plantei pentru a permite calciului să-și îndeplinească rolul în metabolismul ei. Lipsa borului este în special resimțită la sfecla de zahăr și la cea furajeră, la legume, pomi fructiferi și mai ales la meri, lucernă, cartofi. Deficiența borului se întîlnește mai cu seamă în solurile de origină vulcanică, gresii, în solurile nisipoase, turboase. Amendamentele cu calcar măresc nevoia de bor a plantelor și fac mai puțin asimilabili compușii de bor din sol. Carența borului apare mai ales pe timp de secetă.

Literatura recomandă pentru combaterea acestor deficiențe 10—20 kg borax/ha pentru pajiști ; 0,1—0,4 kg borax/ha pentru pomii fructiferi.

Pulverizări cu soluții de borax 0,25% sînt propuse a fi efectuate în primăvară, după înflorirea pomilor. Cu titlu experimental s-a procedat și la injecții cu soluții de borax în trunchiurile pomilor.

Se atribuie o importanță deosebită borului conținut în gunoiul de grajd, în kainită, în salpetru de Chile.

Aplicarea unei cantități de 10—20 kg borax/ha se poate face simțită timp de doi-trei ani. Într-un climat secetos, efectele pot fi și mai durabile. Dar excesul de borax poate avea influențe dăunătoare asupra ierburilor, mai ales în soluri acide și în climat uscat.

Pentru țara noastră este interesantă observația profesorului Berlin (Fabricarea microîngrășămintelor cu bor — Moscova 1950) că apele de foraj din regiunile petrolifere conțin, pe lîngă NaCl, Na_2CO_3 și cantități apreciabile de bor.

Din punct de vedere al minereurilor cu bor, țara noastră posedă cantități apreciabile de ludwigită $(MgFe)_2 Fe [O_2/BO_3]$, asociată cu magnetită.

Minereurile de bor au fost atent studiate și prelucrarea lor în U.R.S.S. formează obiectul unei literaturi bogate.

Nămolurile obținute la tratarea acestor minereuri au găsit în U.R.S.S. o întrebuințare vastă în agricultură, dovedindu-se foarte eficace.

De aceea, nămolul obținut la uzina „9 Mai" la tratarea boracitelor de import, pentru obținerea acidului boric, a format obiectul experimentării în cadrul stațiunilor experimentale ale ICECHIM. Nămolul acesta conține 2,5—4% B_2O_3 solubil și 8—9% B_2O_3 total. O analiză a acestui șlam (nămol de borax) ne arată că el conține și :

SiO_2	7,20%
R_2O_3	1,5 % (Fe, Al)
CaO	37,40%
MgO	2,70%
Alcalii	5,0 %
P. C.	36,10%

Reacție alcalină.

Uscat și fărîmițat, acest șlam de borax s-a experimentat numai un an ca îngrășămînt cu microelement bor, în stațiunile experimentale ICECHIM și a dat rezultate pozitive la cultura sfeclei furajere și a porumbului. Se recomandă extinderea experimentării pe rețeaua ICAR și la Institutele de Cercetare ale M.A.S. pentru a se obține rezultate definitive.

Întrucît nămolul este format în cea mai mare parte din carbonat de calciu, se poate încerca folosirea lui ca agent de neutralizare a superfosfatului. Acest lucru ar avea avantajul introducerii microelementului bor în superfosfat, problemă care a fost rezolvată în Laboratorul de Îngrășăminte ICECHIM, constatîndu-se că superfosfatul nu a retrogradat prin amestec.

Neutralizarea superfosfatului se propune a fi făcută și cu turmalină sortată, care se află în pegmatite împreună cu feldspat, apatit și silicați de fier granulat. Această turmalină are un conținut de 10—11% B_2O_3.

La sortarea feldspatului și a minereului de beriliu se obține un deșeu cu bor, folosibil ca îngrășămînt cu microelement.

Deșeul folosit în stațiunile experimentale ICECHIM conține afară de B_2O_3 următoarele :

SiO_2	55 %
R_2O_3	32 %
CaO	2,10%
K_2O	4 %
P. C.	0,96%

Reacții neutre.

Îngrășăminte cu microelementul mangan

Manganul ajută oxidaza la transportul oxigenului, intră în reacțiile de oxidare și reducere, fiind necesar în metabolismul hidraților de carbon și la formarea semințelor, ca și la înlăturarea clorozelor. Se face simțită lipsa manganului mai ales în culturile de graminee — grîu, orz, ovăz ; de lipsa aceasta suferă și pomii fructiferi, sfecla de zahăr și cea furajeră precum și culturile horticole. Reacția solului și condițiile de oxidare—reducere au o influență deosebită asupra cantității de mangan furnizată plantelor. Un *p*H ridicat, precum și o aerație abundentă provoacă oxidarea manganului schimbabil bivalent în MnO_2, printr-un proces chimic și microbiologic, făcîndu-l astfel mai puțin asimilabil de către plante. Din această cauză este frecventă lipsa manganului în solurile formate prin descompunerea rocilor calcaroase sau în solurile comportînd un strat subțire de turbă pe un strat de calcar ; ea se manifestă la fel pe solurile minerale puternic amendate, precum și pe solurile humifere. Riscul deficienței manganului este mai grav în nisipuri, soluri nisipoase și turboase, decît în solurile minerale cu un puternic conținut în argilă. Aceasta din urmă arată o astfel de deficiență numai atunci cînd reacția este alcalină, iar în solurile nisipoase și turboase, la un *p*H de circa 8. Seceta agravează deficiența în mangan.

Se recomandă 50—100 kg sulfat de mangan/ha pentru a îndepărta în general carențele în mangan. Se preconizează o tratare anuală. Pulverizarea unei soluții de sulfat de mangan pe plante, la începutul primăverii, produce efecte mai sigure și mai rapide decît aplicarea pe sol. La pomii fructiferi se recomandă stropirea după înflorire, cu o soluție de 0,3% amestecată cu un muiant. Ierburile suportă o soluție de 0,2%. S-a observat că manganul este mai ușor asimilabil de către plante cînd solul capătă o reacție acidă prin aplicarea sulfatului de amoniu sau a altor îngrășăminte organice acide.

În țara noastră se găsesc importante minereuri de mangan. Astfel, la noi se extrage piroluzita MnO_2 cu un conținut de circa 62,2% Mn și psilomelan cu circa 60% Mn.

Țara noastră posedă și deschideri de rodocrozită $MnCO_3$, cu un conținut de circa 47,8% și manganit — hidrat de mangan, cu circa 62,5% Mn.

a) În primele încercări cu săruri de mangan la ICECHIM s-a folosit sterilul de la concentrarea minereurilor de mangan, care conține în general 17—18% mangan.

Analiza unei mostre arată că pe lîngă mangan se mai găsesc și :

SiO_2	36,74%
R_2O_3	20,50%
CaO	4,23%
MnO	1,5 %
P. C.	11,02%

Reacție neutră.

b) În al doilea rînd, M.I.P.C. a pus la dispoziție zgura de feromangan, care a fost experimentată cu rezultate bune în stațiunile ICECHIM. Combinatul „Karl Marx" posedă depozite vechi de zgură de feromangan. Dăm mai jos următoarea analiză medie a acestei zguri :

SiO_2	36,10%
R_2O_3	5,45%
Fe_2O_3	4,02%
CaO	36,20%
MnO	5,66%
S	0,2 %
Mn circa	15,0 %

Reacție alcalină.

Și această zgură de feromangan poate servi la neutralizarea superfosfatului.

c) Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei obține din rodocrozită (carbonat de mangan) $MnSO_4$.

Acest sulfat de mangan va putea fi experimentat la tratarea semințelor de bumbac (în momentul iarovizării), întrucît s-a constatat că manganul este necesar culturii bumbacului și va putea da rezultate bune și la noi în țară.

Îngrășăminte cu microelementul cupru

Cuprul acționează ca un catalizator în formarea enzimelor, este un stimulator al creșterii plantelor, previne apariția clorozelor și putrezirii.

Sînt sensibile la lipsa de cupru : grîul, orzul, ovăzul ; de asemenea inul și cînepa, lucerna, trifoiul roșu, sfecla, pomii fructiferi, în schimb cartofii și secara pot crește în bune condiții în soluri pe care alte plante suferă mult din cauza lipsei de cupru.

În general, se admite că acesta devine inasimilabil de către plante cînd este asociat cu anumiți compuși humici. Specialiști suedezi confirmă legătura între lipsa cuprului din plante și conținutul deficitar de cupru din sol. Cuprul pare mai puțin asimilabil în cazul *p*H-urilor ridicate. Deficiența cuprului se tratează aplicînd 50—100 kg sulfat de cupru/ha. Efectele unei tratări se pot resimți cîțiva ani

în şir. Plantele pot fi tratate prin pulverizarea unei soluţii cu concentraţii între 0,1—1,2% sulfat de cupru. Pentru pomii fructiferi soluţiile 0,2—0,4% se pulverizează odată cu stropirea cu var.

Dat fiind efectul important al îngrăşămintelor cu cupru pentru culturile de cereale şi nutreţuri, pentru in şi cînepă pe soluri miloase şi nisipoase, s-a studiat folosirea cenuşilor de pirită care conţin, pe lîngă cupru, zinc şi cobalt. De asemenea s-a studiat folosirea minereurilor de cupru propriu-zise, a sulfatului şi oxidului de cupru, precum şi a fungicidelor pe bază de cupru (zeamă bordeleză etc.).

In Uniunea Sovietică s-a cerut Ministerului Industriei Chimice, încă din anul 1954, aprovizionarea colhozurilor şi sovhozurilor cu cantităţi de pirită arsă, pentru a fi folosite ca îngrăşământ (vezi L e j n e v — F i n c o v s c h i — Z e m l e d e l i e, nr. 8, 1954).

Analiza cîtorva cenuşi cuprifere arată următorul conţinut :

a)	Fe	55,10%
	Zn	0,16%
	Cu	1,25%
	Pb	urme
	SiO_2	15,98%
	S	8,45%
umiditate		19,3 %.
b)	Fe	47,01%
	Zn	0,019%
	Cu	2,62%
	Pb	urme
	SiO_2	17,89%
	Co	0,13%
	Al_2O_3	3,11%
	SiO_2	17,89%
	S	4,47%

Cenuşile cuprifere rezultate din prăjirea piritelor conţin 1,5—2,7% Cu. Ele sînt trimise mai întîi la decuprare, dar şi după această operaţie mai conţin 0,2—0,3% Cu, fiind folosite astăzi numai pentru extracţia fierului. Aceste cenuşi decuprate nu au fost luate încă în studiu ca îngrăşământ şi este necesar ca întreaga problemă a cenuşilor cuprifere să fie luată în studiu de către Institutele de Cercetări Agronomice din ţară.

Trebuie să atragem atenţia că în ţările prietene se folosesc, de asemenea, cu succes, direct ca îngrăşământ, zguri măcinate cu conţinut de cupru, precum şi minerale cuprifere fin măcinate (pirite, calcopirite, malachit etc.).

Îngrăşăminte cu microelementul zinc

Zincul ia parte la procesul de formare a clorofilei şi a unor substanţe de creştere care la anumite plante previne clorozele, stimulează creşterea şi previne căderea frunzelor. Deficienţe se produc în special în livezile pe soluri nisipoase, cu reacţie alcalină şi, mai ales, după aplicări abundente de fosfaţi. Rezultate bune au fost obţinute tratînd arborii cărora le cad frunzele, cu soluţii de sulfat de zinc 2—5% prin pulverizare în anotimpul cînd vegetaţia este oprită, sau prin soluţii de 0,2—1%, care conţin în acelaşi timp lapte de var, în epoca pierderii petalelor de către flori.

În ţara noastră există halde cu deşeuri de la prelucrarea plumbului, care conţin atît zinc cît şi cupru şi plumb. Sînt disponibile aşadar cantităţi mari pentru agricultură, putînd fi folosite ca îngrăşăminte cu microelement.

Producţia de zguri în curs este importantă pentru fabricarea îngrăşămintelor cu microelemente.

Analiza unor probe medii a zgurilor au indicat un conţinut de :

Zn	6 — 8 %
Cu	0,5— 0,8%
Pb	1,6— 3 %
Mn	0,5%
S	1,5%
SiO_2	33 %
CaO	17 %
Reacţie neutră.	

S-a experimentat această zgură cu rezultate mulţumitoare.

Îngrăşăminte cu microelementul molibden

Acţiunea molibdenului este în legătură cu metabolismul azotului, ajutînd la reducerea nitraţilor în sinteza aminoacizilor şi proteinelor. Activitatea bacteriilor în rădăcinile leguminoase (nodule) este ajutată de prezenţa molibdenului.

Deficienţele sînt mai evidente la soluri acide. Molibdatul de sodiu sau de amoniu (1—2 kg/ha) este de obicei indicat ca remediu al deficienţelor. Se recomandă, de asemenea, tratarea plantelor la începutul primăverii cu soluţii de săruri de molibden aplicate prin pulverizare.

Acomodarea permite plantelor să asimileze mai uşor molibdenul conţinut în sol şi cîteodată este suficientă pentru a elimina complet deficienţele. In Anglia există soluri suprasaturate cu molibden, care, prin iarbă, produc diaree vacilor cu lapte. În acest caz se pune sulfat de cupru în furaje sau în apa de băut (2 g/zi pentru vaci şi 19 g/zi pentru alte vite), ca un remediu al excesului de molibden.

În ţara noastră există minereuri cu conţinut de molibden, şi anume :

Molibdenit — MoS — cu circa 59,9%Mo
Wulfenit — $Pb(MoO_4)$ cu 26% Mo.

Nu s-a luat încă în consideraţie posibilitatea prelucrării şi încercării acestor minereuri în agricultură.

În U.R.S.S. s-a studiat cu folos atacul minereurilor conţinînd molibden şi mai ales atacul concomitent al fosforitelor amestecate cu minereuri de molibden. Acest lucru se face în

cazul cînd timpul de atac este apropiat din punct de vedere tehnologic, atît pentru sărurile de fosfor, cît şi pentru cele de molibden.

Produşii obţinuţi, amestec de superfosfat şi sare de molibden, se utilizează ca atare în agricultură, cu mult succes.

Îngrăşăminte cu microelementul cobalt

Constituent al vitaminei B_{12} este esenţial, la mamifere, pentru formarea hemoglobinei din sînge. Cobaltul este un element indispensabil organismului animal. Solurile nisipoase, greziile sau rocile similare sînt în special sărace în Co ; tot aşa şi cele turboase. Amendarea măreşte carenţa în cobalt, deoarece cobaltul este în acest caz mai greu asimilat de către plantă. Dacă amendarea face în general să crească proporţia leguminoaselor în fîneţe, ea poate avea însă un efect contrariu, deoarece leguminoasele au nevoie de mai mult cobalt decît gramineele. Ca remediu se preconizează tratarea cu 1—2 kg sulfat de cobalt/ha sau o cantitate echivalentă de săruri de cobalt, care face să crească considerabil — cîtiva ani în şir — continutul în cobalt din plante. Se indică, de asemenea, folosirea de zguri măcinate care contin cobalt. Se administrează si direct animalelor sub formă de săruri de cobalt.

La noi în tară este interesantă ca sursă de cobalt, valorificarea deşeurilor fabricilor de antibiotice, asupra cărora vom reveni.

Îngrăşăminte cu magneziu

Insuficienţa în magneziu este un obstacol principal în cultura fructelor, în special a merelor. De asemenea şi la cartofi, sfeclă de zahăr şi cereale. Ea apare mai ales în soluri nisipoase. Insuficienta este accentuată prin utilizarea îngrăşămintelor potasice în cantitate mare, lucru datorit antagonismului fiziologic al celor două elemente şi al unei spălări accentuate a magneziului. Aplicări de îngrăşăminte cu azot tind să amelioreze alimentarea în magneziu şi cîteodată acelaşi efect este dat de îngrăşămintele cu fosfor. Pe soluri acide se foloseşte dolomită măcinată în loc de var. Pe soluri calcaroase se recomandă aplicarea de sulfat de magneziu, kieserită sau sulfat de potasiu şi magneziu.

La arbori fructiferi — în caz de carenţă — este necesară o aplicare mai abundentă.

Pulverizări cu soluţii de 2% sulfat de magneziu plus un muiant dau rezultate mai rapide : 3—5 pulverizări în momentul căderii petalelor la arborii fructiferi.

În ţara noastră, lipsa magneziului poate fi îndreptată tratînd solurile deficitare cu dolomită măcinată (circa 17% Mg).

În momentul industrializării procedeului termofosfaţilor magnezieni, în care serpentina este un component important, se va adăuga solului, pe lîngă îngrăşămîntul cu fosfor, şi elementul magneziu (circa 35% Mg în serpentine).

De altminteri, dată fiind importanţa amestecurilor boromagneziene, cele citate cu privire la folosirea turmalinei sortate pot fi aplicate şi în acest capitol privind posibilităţile din ţara noastră de a returna solului elementul bor şi magneziu în acelaşi timp (circa 1% Mg în turmaline).

Cîteva probleme dechise

Frite

O problemă care trebuie să atragă atenţia cercetătorilor noştri în privinţa folosirii microelementelor în agricultură este forma nouă, des folosită în U.R.S.S. şi S.U.A. a compuşilor sticloşi — fritele — conţinînd microelemente.

B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn sînt cuprinşi în tehnologia comună a fabricării sticlei, dar topitura respectivă este prinsă în apă şi apoi uscată şi măcinată. Produsul final este o sticlă moderat solubilă, care se adaugă la îngrăşămintele primare. Această formă de îngrăşăminte cu microelemente poate fi introdusă totodată în orice moment al tehnologiei îngrăşămintelor mixte şi complexe, fără a produce aglomerarea acestora. Problema s-a pus şi pentru industria noastră şi desigur că se va cere foarte curînd experimentarea şi la noi în ţară a acestui sortiment de îngrăşămînt cu microelemente.

Valoarea principală a fritelor constă în faptul că elementele care se găsesc în ele sînt asimilate în decursul unui timp îndelungat de către plante.

D. K. Dobrolinbski arată (Udobrenie i urojai, nr. 7, 1957) că în anul 1956 s-a încercat pe un lot experimental al Institutului Agricol din Odesa, cu porumb VIR 42, acţiunea unor frite conţinînd Zn, Mn, Mo, B, Fe, obţinîndu-se rezultate foarte interesante în ceea ce priveşte influenţa asupra creşterii cît şi asupra calităţii porumbului, a conţinutului în amidon etc.

Este necesar ca şi în ţara noastră să se efectueze un studiu amănunţit asupra acestui fel de îngrăşămînt, în condiţii industriale, luîndu-se în considerare specificul culturilor agricole cît şi compoziţia solului.

Îngrăşăminte cu fier

Fierul este indispensabil ca vehiculant al oxigenului în procesul biologic al oxidării, necesar la formarea clorofilei, ajutînd la pre-

venirea clorozelor. De curînd, fierul amestecat ca agenţi chelatici a dat rezultate bune în soluri acide, carenţă semnalată în special la pomii fructiferi şi la viţa de vie plantată pe sol calcaros. De lipsa fierului suferă şi diverse plante ierboase.

Carenţa fierului este de obicei strîns legată cu solurile calcaroase şi cu cele prea mult amendate. La unele soluri turboase cu pH cuprins între 5 şi 6, lipsa fierului strică cerealelor. Sulfatul de cupru poate accentua sau poate chiar să producă o acţiune negativă a lipsei de fier. Deficienţa în fier poate să fie agravată printr-o insuficienţă în potasiu.

Remediile sînt cîteodată inoperante, fierul devenind repede inactiv în sol. Pulverizarea apare dificilă, deoarece fierul migrează greu în plante. La pomi fructiferi se pot aplica pastile de fier în trunchi.

Astăzi, problema asimilării fierului de către plante formează obiectul a numeroase cercetări. S-au studiat mai ales posibilităţile de a obţine compuşi de fier care să rămînă solubili în sol, pînă la completa absorbţie a fierului de către plantă. Experienţele au dat rezultate pozitive cu chelate de fier.

Chelaţii sînt combinaţii organo-metalice în care un metal (sau radical) este legat cu o legătură „în foarfece" (Scherengelenk). Cel mai cunoscut chelat este nichelo-dimetilglioxima-nichel, în care atomul de nichel are o legătură „în foarfece". Chelaţii iau naştere şi la solvirea sărurilor de metale în produse ale acidului tetraacetoetilendiaminic — Trilon B etc. (C.V. Martell şi Calvin: Chemistry of the Metal chelates, New York Prentes Hall, 1952).

În aceşti compuşi, fierul este în formă solubilă, dar nu ionizată. Fierul este rezistent în aceşti compuşi faţă de acţiunea fosfatului sau a altor reactanţi puternici.

Sînt folosite astăzi două produse dintre care unul conţine 8% fier solubil, iar celălalt 12%. Acestea se prezintă sub formă uscată şi pot fi aplicate direct în sol sau amestecate cu celelalte îngrăşăminte.

La pomii fructiferi s-au constatat rezultate extrem de rapide, mai ales în cazul solurilor acide.

Faptul că fierul este în formă solubilă în aceşti compuşi, face posibilă mai ales corectarea lipsei de fier în solurile acide, care pînă astăzi nu puteau fi îmbunătăţite.

Problema este deschisă şi în ceea ce priveşte compuşii organici ai zincului. Cercetările vor arăta dacă şi în ce măsură aceştia pot forma un capitol nou în folosirea microelementelor.

Deşeuri de la fabricarea antibioticelor

Odată cu fabricarea antibioticelor s-a pus problema folosirii deşeurilor rezultate, ca îngrăşăminte în agricultură. Institutele academice şi Institutele de cercetări antibiotice au studiat chiar şi extinderea antibioticelor ca atare în alimentaţia animalelor, obţinînd rezultate interesante, de exemplu cu penicilină, la stimularea creşterii porcilor şi la creşterea viermilor de mătase, cu dicilină la combaterea unor boli la porci etc.

Valorificarea deşeurilor, respectiv a miceliului de ciuperci şi a actinomicetelor obţinute în urma biosintezei antibioticelor trebuie pusă în directă legătură cu nevoile în microelemente ale diferitelor plante industriale. Miceliul de la fabricarea penicilinei, de exemplu, conţine vitamina B_{12}, în care cobaltul are un rol de seamă şi introducerea lui sub formă de compost a fost experimentată în diferite ţări.

Folosirea acestor deşeuri sub formă de pulberi apare însă mai recomandabilă, miceliul uscat putînd fi amestecat cu îngrăşăminte minerale.

Fabrica de antibiotice din Iaşi a început studiul valorificării deşeurilor de acest fel ca îngrăşămînt.

Izotopii radioactivi

Se discută cu multă asiduitate folosirea radioizotopilor în agricultură. Avem multe exemple de ajutorul dat pînă acum de izotopi în determinarea cîtorva probleme de control al eficacităţii îngrăşămintelor, a determinării trecerii unor variate dimensiuni de particule (cu Na-24), la sortarea de zguri bazice pentru îngrăşăminte (cu P-32) şi mai ales aportul în probleme de granulare, unde cantităţi mici de microelemente au permis determinarea vitezei de trecere prin diferite secţiuni ale granulatorului şi uscătorului, timpilor de granulare şi uscare, gradul de amestec etc. De asemenea, la fabricile de superfosfat se determină:

— caracteristicile de curgere în uscător;

— vitezele relative ale particulelor în diferite locuri;

— conţinutul de fosfor al granulelor individuale;

— omogenitatea îngrăşămintelor după ambalare;

— tendinţa granulelor de a se forma din material recirculant sau îngrăşămînt brut.

Acestea sînt o parte din problemele concrete în industria îngrăşămintelor granulate ce se rezolvă cu ajutorul izotopilor radioactivi.

S-a încercat însă şi o folosire directă a substanţelor radioactive ca îngrăşămînt. Recent, în 1958, s-a folosit aşa-numitele „îngrăşăminte radioactive", în Uzbekistan.

Experienţa a arătat că aceste substanţe măresc puterea germinativă a plantelor, accelerînd creşterea. Randamentele au fost de 30 chintale bumbac brut pe hectar, respectiv o creştere de 1/3.

Experienţe analoge vor fi făcute anul acesta în cîmpurile de bumbac din Tadjikistan şi Turkmenia.

* * *

Din cele relatate, deşi avem încă puţine date, putem deduce cîmpul vast de studii şi experimentări ce se deschide în faţa noastră cu privire la folosirea deşeurilor industriilor chimice, metalurgice şi carbonifere.

Rămîne să se realizeze o extindere a cercetărilor ştiinţifice şi industriale, care totodată vor cuprinde o problemă esenţială, aceea a cercetării eficacităţii îngrăşămintelor cu microelemente în agricultură. Desigur că sortimentele valabile şi mai ales forma de asociere cu celelalte elemente nutritive, precum şi cantităţile şi normele de folosire diferenţiată trebuie să constituie o preocupare importantă pentru institutele noastre de cercetări.

Dar sectorul chimic aşteaptă ca şi cartarea solurilor, organizată de Ministerul Agriculturii, să ne arate care sînt microelementele deficitare în solurile noastre spre a avea o indicaţie şi mai precisă asupra nevoilor agriculturii în microelemente.

Preocuparea de a valorifica în agricultură conţinutul în microelemente al deşeurilor şi zgurilor industriale este una din căile prin care se realizează sarcina trasată de Congresul al II-lea al P.M.R., pentru obţinerea în ţara noastră a unor recolte bogate, precum şi *„un pas înainte pe linia chimizării treptate a agriculturii"* aşa cum arată tovarăşul Gheorghe Gheorghiu-Dej în expunerea făcută la şedinţa plenară a C.C. al P.M.R. din 26—28 noiembrie 1958.

PROCEDEE ŞI SISTEME DE PROTECŢIE ÎMPOTRIVA COROZIUNII, APLICATE ÎN LUCRĂRILE DE CONSTRUCŢII, MONTAJ ŞI ÎNTREŢINERE ALE UZINEI NĂVODARI*)

Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric din Năvodari a constituit în perioada de construcţii şi montaj un prilej de adaptare pentru prima dată în ţară a sistemelor, procedeelor şi materialelor speciale folosite ca mijloace de protecţie anticorosive.

Atît prin specificul materialelor noi anticorosive trimise odată cu utilajele din U.R.S.S., cît şi prin varietatea domeniilor de aplicare în cele două secţii de fabricaţie, se confirmă importanţa dată acestei probleme atît pentru proiectare, cît şi pentru execuţia lucrărilor.

Problema de protecţie împotriva coroziunii este unul dintre factorii principali şi pentru rezolvarea ei este necesar un important volum de investiţii.

Procedeele, materialele şi sistemele de protecţie împotriva coroziunii s-au aplicat la căptuşirile instalaţiilor chimice şi s-au referit la principalele sisteme de lucru ce fac obiectul de dezvoltare în lucrarea de faţă.

Căptuşiri ale instalaţiilor chimice

Ca materiale antiacide din silicaţi, s-au folosit :

— cărămizi antiacide ;
— plăci antiacide şi termoantiacide ;
— plăci ceramice ;
— plăci diabazice şi de bazalt ;
— blocuri naturale antiacide sau din beton antiacid ;
— diverse pietre ceramice fasonate sub formă de blocuri, naturale sau artificiale.

Compoziţia liantă este un chit antiacid care se obţine prin amestecarea soluţiei apoase a silicatului de sodiu cu ciment antiacid. În locul cimentului antiacid, se pot aplica componenţii acestuia, fluorsilicatul de sodiu şi umpluturi de praf de nisip cuarţos, andezit sau diabaz.

Acoperirile antiacide de silicaţi pe chit antiacid servesc la aparate şi instalaţii care nu sînt supuse unor scăderi bruşte de temperatură sau trepidaţiilor. Acestea au eficacitate bună la acţiunea acizilor minerali, dar mai redusă faţă de acţiunea acizilor fluorhidric, fluorosilicic sau fosforic fierbinte. Ele nu rezistă la acţiunile de lungă durată ale apei sau soluţiilor alcaline şi sînt toxice.

Cărămidă antiacidă, fabricată din argile cu însuşiri antiacide, cu adaos de substanţe degresante (şamotă, nisip) şi feldspat, serveşte pentru căptuşirea următoarelor aparate : instalaţia de amestecare a superfosfatului, camera de absorbţie, turnurile de absorbţie, turnurile de spălare ale instalaţiei de acid sulfuric, răcitoarele scufundate, turnurile de uscare, rezervoarele de circulaţie pentru acid sulfuric şi oleum, turnul de sulfit, staţia de depozit şi

*) Referat susţinut la Consfătuirea ASIT *„Coroziunea şi combaterea ei"*, Bucureşti, decembrie, 1959.

prepararea acizilor. De asemenea, pentru pardoseala camerei pompelor pentru planşee şi bazine răcitoare prin stropire.

Forma cărămizii antiacide dreaptă sau plană trebuie să prezinte o suprafaţă uniformă şi plană, lipsită de crăpături vizibile, deformări, convexităţi, concavităţi şi goluri care se abat de la regularităţile formei.

Suprafaţa de rupere trebuie să prezinte o structură omogenă, compactă, cu granulaţie măruntă şi fără goluri.

În privinţa însuşirilor fizico-mecanice, după cele trei calităţi prezentate, ele trebuie să corespundă la :

— antiaciditate, % 96—92
— adsorbţie în apă, % 12— 8
— rezistenţa la compresiune, kg/cm^2 250—150
— şocul termic prin numărul schimbărilor de temperatură de la + 350°C la + 15°C.

Plăcile antiacide şi termoantiacide. Se aplică pentru căptuşiri, înzidiri, înlocuirea pardoselii şi fundaţiilor care se supun acţiunii mediilor agresive.

Plăcile termoantiacide servesc pentru aparatele sau instalaţiile care pe lîngă gradul de aciditate, funcţionează şi sub şocuri termice.

Pentru această categorie de material antiacid se cer, de asemenea, condiţii privind forma şi abaterile de la aspectul exterior arătat mai sus.

În plus, limitele de antiaciditate, absorbţie în apă şi şoc termic sînt mai ridicate faţă de cele cerute pentru cărămizile antiacide obişnuite.

S-au folosit în construcţia canalului ovoid de colectări a apelor reziduale şi de răcire, la cuva bateriilor de răcitoare prin stropire, la conductele de gaz, la canalele de la decantoare, la tremiile de colectare a prafului, la filtrele electrice uscate, la cutia de gaze, la cuptoare, la umezitorul de cenuşă ş.a.

Plăcile ceramice din gresie s-au folosit la protejarea construcţiilor şi planşeelor în sala turbosuflantelor, la sala de pompe, pentru circulaţia acizilor de spălare a gazelor sulfuroase, la laboratoare etc.

Plăcile din diabaz şi bazalt topit, rezistente din punct de vedere chimic, se obţin prin turnare în forme metalice, cu tratament termic ulterior al masei topite. Plăcile au culoare neagră, cu suprafaţă de turnare ondulată, forma lor fiind dreptunghiulară.

Deşi ele prezintă un dezavantaj prin greutatea volumetrică foarte mare (3 000 kg/m^3) au o absorbţie nulă în apă, fiind un material complet vitrifiat şi au o rezistenţă în acid sulfuric şi clorhidric, de 99,3% pînă la 99,7%.

*

Materialele destinate alcătuirii lianţilor sau chiturilor sînt : silicatul de sodiu şi fluorsilicatul de sodiu, iar ca umplutură, făină de cuarţ, praf de andezit sau praf de diabaz.

Silicatul de sodiu se foloseşte fie în formă lichidă, fie prin dizolvare în condiţii speciale a blocurilor amorfe sticloase de silicat de sodiu, după o prealabilă măcinare.

Materialele pulberiforme, fluorsilicatul de sodiu şi umpluturile, se vor aplica numai uscate şi cu fineţea iniţială corespunzătoare, de 900 ochiuri/cm^2. Raportul de amestec se respectă conform reţetarului compoziţiei respective. Fineţea măcinişului se încadrează în procente limită de refuz, pe sitele de la 900 ochiuri/cm^2 la 4 900 ochiuri/cm^2, iar la tipurile de chituri superioare de la 900 ochiuri/cm^2 pînă la 10 000 ochiuri/cm^2.

Este contraindicată prepararea unei cantităţi mai mari de material decît pentru lucru necesar în 20—30 min, deoarece chitul se degradează prin întărire.

*

În scopul aplicării stratului de protecţie anticorosiv sînt necesare unele pregătiri prealabile ale suprafeţelor metalice supuse acoperirilor, executate cu mijloace normale, mijloace chimice, cu ajutorul sculelor de şlefuit şi al maşinilor, sau prin operaţii de curăţire cu aparate de sablaj. În scopul asigurării coeziunii, suprafaţa aparatului în curs de căptuşire se acoperă cu un strat de chit antiacid, de circa 1—2 mm.

După uscarea chituirii, se aşază în fundul aparatului un inel de plăci cap la cap cu peretele. Apoi se aşază pe pereţi plăcile din primul strat, după care se termină aşezarea plăcilor pe fundul aparatului.

Al doilea strat, sau dacă se cere, al treilea strat de plăci se aşază la fel. În cazul căptuşirii aparatelor cu materiale voluminoase (cărămidă antiacidă, pietre sau blocuri fasonate etc.) se respectă aceleaşi reguli nemaifiind însă necesară chituirea suprafeţei metalice ci doar o acoperire prin vopsire cu chit format din silicat de sodiu şi umplutură, în raport de 1 : 1.

În cursul executării acestor lucrări se dă o importanţă deosebită operaţiei de uscare a căptuşelii. Uscarea poate dura un timp redus sau mărit la dublu, în funcţie de modulul silicatului de sodiu folosit în prepararea acidului. Prin modul se înţelege raportul conţinutului SiO_2/Na_2O.

În cazul aparatelor care sînt folosite pentru soluţii acide, rosturile căptuşelii trebuie supuse prelucrării cu acid sulfuric de concentraţie 20—30%, timp de 2—3 zile, spre a se elimina reacţia gelului de acid silicic.

În cazul cînd nu se poate umple aparatul, se procedează la umezirea rosturilor cu acelaşi acid, de 3—4 ori pe zi, timp de două zile, dar cu 3—4 zile înainte de punerea în exploatare.

Materialele antiacide din silicaţi pot fi aplicate în construcţii şi aparataje din fier, beton sau cărămidă, supuse acţiunii mediului acid sau bazic, folosind ca lianţi bitumul de petrol asfaltos, bitum de petrol special şi altele.

Acoperirile de acest fel prezintă particularitatea de a corespunde la limitele de temperatură între 25 şi 70°C. Se pot folosi la acizi sulfurici de concentraţie 15—92%, acid azotic 15%, amoniac 10%, hidroxizi diluaţi 15%, soluţii de săruri de sodiu, calciu, fier, cupru, nichel numai pînă la temperatura de 60°C.

De asemenea, aceste acoperiri nu fac obiectul aplicării sub 0°C, din cauza pericolului crăpării prin îngheţ.

La cuptoarele de prăjire a piritelor sulfuroase în fabricarea acidului sulfuric, specifice prin degajarea de gaze cu conţinut de SO_2, se aplică două sisteme de lucru :

— căptuşire cu ceramică fasonată ;

— construirea cuptoarelor din beton armat refractar cu armătură în interiorul peretelui.

Ambele sisteme se referă la cuptoarele iniţial proiectate, cuptoare mecanice cu etaje, în care arderea piritei are loc prin antrenarea succesivă de pe platformă pe etajele inferioare cu ajutorul braţelor cu dinţi, acţionate de axul cuptorului.

Aceste cuptoare, denumite tip WHZ, necesitau o căptuşire a mantalei metalice, construirea etajelor şi bolţilor cu cărămizi fasonate de şamotă, utilizînd ca mortar liant argilă refractară în amestec cu şamotă clasată prin sită. Condiţiile impuse prin construcţia metalică a cuptorului tip WHZ, poziţia uşilor, axului, braţelor şi efectuarea cofrajelor de boltă, solicită condiţii speciale de căptuşire atît pentru partea de montaj metalic, cît şi pentru aceea a căptuşirii şi zidăriei propriuzise.

În aceeaşi măsură, construirea cuptoarelor de ardere a piritei, din beton armat refractar, cu armătură în interiorul peretelui, constituie un sistem nou de construcţie utilizat în domeniul cuptoarelor.

Drept materiale de bază în acest sistem se folosesc *silicatul de sodiu* ca liant, iar ca accelerator de priză şi solidificare, *fluorsilicatul de sodiu.*

Drept umplutură pulveriformă este recomandat praful de şamotă mărunt şi mare. Se indică şi aici o respectare a granulometriei şamotei folosite la betonare, după specificul locului de betonare, mai riguroasă la bolţi decît la pereţi.

*

Printr-o schimbare a procesului tehnologic în fabricaţie, s-a renunţat la sistemul arderii piritei în cuptoare mecanice, adoptîndu-se arderea în strat fluidizat. Acest procedeu a condus la o transformare constructivă a cuptoarelor mecanice iniţiale de tip WHZ.

Eliminarea elementelor de acţionare mecânică din interiorul cuptorului, axul şi braţele din fontă, reducerea considerabilă a suprafeţei de ardere la numai 3,6 m^2, în consecinţă şi renunţarea la etaje, a simplificat lucrările de căptuşire a cuptoarelor transformate.

În această situaţie, cuptorul reprezintă numai o cameră de ardere şi spaţiile respective de deprăfuire iniţială a gazelor sulfuroase antrenate în sistem.

Căptuşirea şi construcţia camerelor respective s-a efectuat cu material refractar fasonat, parte obţinut din zidăria cuptorului iniţial WHZ.

Betonul antiacid reprezintă un amestec de nisip, pietriş şi umplutură pulveriformă, obţinută din materiale antiacide cu adăugarea fluorsilicatului de sodiu amestecat cu silicat de sodiu, care se solidifică în formă de piatră antiacidă rezistentă. Silicatul de sodiu constituie liantul, iar fluorsilicatul acceleratorul de solidificare.

Betonul antiacid reprezintă un material constructiv independent, din care se pot executa construcţii de mare importanţă. Într-o serie de exploatări, el poate constitui un înlocuitor al plumbului şi altor materiale antiacide scumpe.

În uzina noastră s-a folosit beton antiacid sub formă de prefabricate la elementele de rezistenţă a părţii constructive a filtrelor electrice uscate.

Acoperirile de cauciuc şi ebonită sînt rezistente contra majorităţii acizilor minerali, organici şi sărurilor acestora, precum şi a alcaliilor.

Limita practică a stabilităţii chimice a cauciucului moale la încălzire este de 65—70°C. Ebonita este stabilă la 50—80°C şi rezistă la o încălzire de scurtă durată, pînă la 80°C.

Am folosit sistemul cauciucării la protejarea paleţilor de agitare, la camera de absorbţie a gazelor fluorhidrice degajate la fabricarea superfosfatului. De asemenea, la rotoarele ventilatoarelor din circuitul de tiraj al gazelor fluorhidrice.

Un alt material folosit pentru prima dată la noi în ţară îl constituie plăcile din *poliizobutilenă.*

Rezistenţa chimică a acoperirii cu plăci de poliizobutilenă este asigurată pentru diferite medii, după cum urmează :

acid sulfuric	70%	40°C ;
acid clorhidric	30%	50°C ;
acid azotic	30%	50°C ;
amoniac, soluţie saturată		80°C ;
acid acetic	80%	60°C ;
acid fluorhidric	40%	60°C ;
alcalii	50%	80°C ;
clorură de aluminiu, saturată		60°C ;

Plăcile de poliizobutilenă au următoarea compoziţie :

poliizobutilenă	33,33% ;
negru de fum	33,33% ;
grafit amorf	33,33% ;
	100,00%.

Pentru protecţia aparatajelor şi construcţiilor se întrebuinţează sub formă de foi dreptunghiulare, cu o grosime de 3 mm, o lăţime de peste 80 cm şi o lungime de peste 3 m. Poliizobutilena este impermeabilă la apă şi gaze. Rezistenţa sa termică se ridică pînă la maximum 80°C.

Proprietăţile mecanice ale poliizobutilenei scad la peste 80°C.

Limita rezistenţei la rupere, în funcţie de temperatură, se manifestă astfel :

°C	20	50	73	100
kg/cm²	55	12	8	7

Pentru fixarea foilor de poliizobutilenă pe suprafeţele de protejat se foloseşte clei de benzilvinil nr. 88, cu următoarea compoziţie:

benzilvinil	75% ;
termopren	25% ;
peroxid de benzoil	0,5%.

Coeziunea cleiului prezintă o durabilitate variabilă în funcţie de temperatură, astfel :

°C	20	50	75	100
kg/cm²	20	11	6	5

Peroxidul de benzoil se adaugă pentru accelerarea polimerizării înainte de întrebuinţarea cleiului.

Operaţia de protejare constă în lipirea foilor de poliizobutilenă pe suprafeţele sau obiectele care trebuie să fie accesibile pentru lipire.

Pe suprafaţa de acoperit se dau trei straturi de clei, după uscarea succesivă, cu ajutorul unei pensule. Suprafaţa curată a foii de lipit se pensulează, de asemenea cu clei, după care se aşază pe locul de protejat. Foile lipite se calcă cu tăvălugul, pentru a se îndepărta incluziunile de aer.

Protejarea suprafeţelor neregulate sau a cusăturilor nituite se face prin plastifierea plăcii de poliizobutilenă, în locul respectiv, cu un curent de aer cald de 40—50°C.

La această temperatură, foile sînt moi şi plastice. În acelaşi timp, încălzirea pentru plastifiere accelerează polimerizarea cleiului. Foile de poliizobutilenă se pot suda prin suprapunerea marginilor de 10—15 mm şi efectuarea sudurii cu un ciocan de lipit, prevăzut cu o piesă metalică în formă de lopăţică.

Cusăturile sudate se încălzesc din exterior şi se calcă în aşa fel ca suprapunerea să ajungă la 23—30 mm.

Rezistenţa cusăturilor sudate după 10—20 de ore de la terminarea lucrării trebuie să atingă 70—80% din rezistenţa materialului de bază.

Aderenţa maximă a foilor de poliizobutilenă faţă de metal sau suprafaţa protejată se obţine după polimerizarea benzilvinilului din clei.

Temperatura şi timpul sînt factori pozitivi ai polimerizării. De aceea se recomandă ca aparatele lipite cu poliizobutilenă să fie încălzite la 50—60°C, în decurs de 50—60 ore.

Încălzirea se face cu electroelemente, radiatoare sau suflătoare de aer cald.

La temperatura camerei, polimerizarea durează pînă la 240 ore.

*

Un material nou, aplicat de curînd pentru protejarea aparatajului chimic împotriva mediilor corosive îl constituie viniplastul. Acesta se foloseşte sub formă de foi lipite pe suprafaţa de protejat, sau de plăci rezistente şi tari, piese, conducte şi materiale de legătură la circulaţia lichidelor corosive.

Stabilitatea chimică a viniplastului se menţine în medii mult mai variate decît cele expuse la alte materiale, limite de temperatură şi concentraţii mai largi şi deci, există posibilitatea de folosire mai intensă.

Nu este indicată protejarea cu viniplast faţă de mediile acid azotice cu o concentraţie peste 50% la oleum, hidrocarburi aromatice sau acetonă.

Foiţa de viniplast reprezintă o peliculă calandrată obţinută în urma plastifierii termice a perclorvinilului cu un mic adaos plastifiant.

Foiţa se prezintă în rulou, cu următoarele caracteristice :

termostabilitate	20—60°C ;
limită de rezistenţă la rupere	400 kg/cm² ;
alungirea maximă	10% ;
la îndoire cu mîna, pînă la 98% nu apar crăpături.	

Pentru fixarea foiţei de viniplast pe suprafaţa aparatajului chimic, se întrebuinţează cleiul de perclorvinil cu următoarea compoziţie :

smoală perclorvinilică	130 g ;
dicloretan	870 g ;
	1 000 g

Stabilizatorul se introduce în compoziţia cleiului perclorvinilic pentru ridicarea calităţii lipirii la încălzire.

Nu se fac acoperiri cu viniplast pe suprafeţe metalice sau pe aliaje care nu rezistă la 200—300°C (plumb, staniu etc.).

Pe suprafaţa de protejat se întind trei straturi de clei succesive. Primul strat de clei conţine numai 10% smoală perclorvinilică, iar ultimele straturi 15% (clei mai dens).

Uscarea primului strat durează două-trei ore, iar a ultimului patru-opt ore. Foiţa se face de dimensiunea necesară, se pregăteşte prin pensulare cu clei ca şi suprafaţa metalică, iar lipirea se face cel mai curînd după 15 ore sau cel mai tîrziu după 24 ore de la întinderea cleiului.

Încleirea are loc prin încălzirea exterioară a aparatului la 120—140°C, simultan cu lipirea foiței pe pereții interiori. Rolul încălzirii este de a elimina solventul din clei, de a plastifia masa perclorvinilică care intră în compoziția cleiului și de a obține o foiță plastică pentru ușurarea lipirii acesteia pe suprafața metalică.

În uzina noastră s-a folosit viniplastul la conducte și flanșe pentru circulația apelor de spălare, a gazelor la secția de granulare a superfosfatului, apoi la camera de absorbție a gazelor la instalația de superfosfat simplu, la rezervoarele tampon cu fluorsilicat, conducte, ventile, reducții, flanșe și pîlnii, precum și la protejarea interioară a buncărelor din agregatul de încărcare a superfosfatului. Aparatele executate din viniplast trebuie să lucreze la temperatura mediului de maximum 60°C. Este contraindicată folosirea aburului viu la încălzirea locală a pereților. De asemenea, se recomandă ca aparatele și instalațiile să nu fie montate în aer liber, cunoscînd că viniplastul rezistă la minimum de temperatură —10°C.

Plăcile de viniplast se folosesc cu următoarele caracteristici : lățime 500—700 mm; lungime 1 300—1 700 mm; grosime 1, 2, 3, 4, 7, 10, 12, 15, 17 și 20 mm.

Pentru asamblare pe suprafețe mari sau în lungime a plăcilor, respectiv a conductelor, cît și pentru îmbinări sau racorduri cu fitinguri, se folosește sudura materialului de electrozi. Electrozii sînt niște bare din viniplast, cu diametrul de 2, 3, 4, 7 sau 8 mm.

Pentru fiecare caz se aleg cele mai raționale dimensiuni ale plăcilor, ținînd seamă de numărul minim de cusături prin sudură care vor fi necesare la asamblare.

Operația de sudură se face cu ajutorul unui arzător special. În interiorul arzătorului există o bară ceramică cu încălzire electrică și canale de trecere pentru aer. Aerul comprimat învăluind sîrma incandescentă se încălzește pînă la 220—230°C. Reglarea admisiei aerului se face cu un ventil așezat pe arzător. Fiecare arzător are o garnitură de capsule cu orificii și diametrul de la 0 la 2 mm, care sînt folosite în funcție de grosimea electrodului. De asemenea, în funcție de grosimea plăcii, se alege diametrul electrodului.

Faolitul reprezintă o compoziție de masă plastică folosită pentru execuția pieselor și aparatajului chimic rezistente la următoarele medii : acid clorhidric de toate concentrațiile; acid sulfuric pînă la 70%; acid acetic pînă la 50%; acizi slabi de toate concentrațiile; soluții de săruri ale acizilor menționați; hipoclorit.

Nu rezistă la acțiunea bazelor și a acizilor azotic și fluorhidric.

Pentru mărirea rezistenței mecanice, aparatajul confecționat din faolit se recomandă a fi așezat în carcasă. Faolitul este alcătuit dintr-o umplutură antiacidă măcinată și calandrată. Ca masă antiacidă servește azbestul fulgi, azbestul grafit sau azbestul cu nisip. Se obține sub formă de table crude de 1—2 m lungime, 700—1 000 mm lățime și 5—18 mm grosime.

Chitul de faolit folosit la asamblare este dozat astfel : la 1 kg faolit, 0,2 kg lac de bachelită. Chitul se pregătește în momentul folosirii sale. Solidificarea faolitului reprezintă un proces complicat, datorită polimerizării compoziției și trecerii sale în stare solidă infuzibilă și insolubilă.

Solidificarea se face timp de 30 ore în camere încălzite cu abur, cu o temperatură de polimerizare treptată de la 90 la 130°C.

În uzina noastră, s-a folosit faolitul la secția de granulare, la turnurile de absorbție, gaze, conducte, armături, ventile. De asemenea, pentru elemente fasonate, țevi, coturi, reducții, flanșe, iar la secția superfosfat, la rezervorul de acid, la turnul de absorbție a gazelor, acidului fluorhidric etc.

Masa de *azbovinil* s-a folosit la turnurile de absorbție gaze, la captatorul de picături, la ventilatoare, la conducte de gaze, la turnul și ventilatorul de la secția granulare. De asemenea, la transportorul înclinat, la turnurile 1 și 2 de absorbție gaze fluorhidrice, și la conductele de gaze de la secția de superfosfat.

Masa de azbovinil se compune din : lac etinol (divinil acetilen) și azbest dispersat. Primul component este materialul liant al masei, iar al doilea este umplutura care conferă însușirile mecanice necesare masei solidificate.

Masa de azbovinil se folosește la protejarea oțelului și betonului împotriva acțiunii mediilor corosive.

Compoziția și tehnologia aplicării masei de azbovinil precum și regimul de căptușire diferă în funcție de configurația aparatului și de tipul acestuia, precum și de condițiile de exploatare.

În orice caz, căptușirea cu azbovinil poate dura pînă la 2—3 ani. Acoperirile solidificate cu azbovinil sînt rezistente la : acid sulfuric 50—60%, la 60°C; acid clorhidric de orice concentrație, la 60°C; electroliți acizi și alcalii la 80°C; clor uscat și umed la 30—50°C; derivați clorurați organici la 60°C; acid acetic la 70°C; solvenți alcool, benzen, acetonă, xilen la 80°C; soluții alcaline de orice concentrație la 80°C; leșii sulfitice la 40°C; clorură de var la 30°C.

Lacul *etinol* care se folosește pentru prepararea masei de azbovinil reprezintă o so-

luţie a derivaţilor de acetilen în clorbenzen sau xilen.

Prepararea masei se face într-un amestecător cu palete sau în aparate analoge betonierelor. În amestecător se încarcă lacul etinol şi apoi azbestul afînat, în porţiuni mici.

Întinderea masei se face cu spatule metalice pe suprafaţa de protejat. După 4—6 ore de uscare în aer, stratul de masă se etanşează şi se nivelează (ca la tencuială).

După 20—24 ore de uscare în aer se acoperă din nou cu lac etinol, supunînd piesa la polimerizare într-o cameră specială.

În cazul cînd piesa este mare, se face solidificarea în aer liber la 20—24°C. În acest caz, după întinderea fiecărui strat de căptuşeală, după 20—24 ore se efectuează lăcuirea şi peste cinci zile se întinde al doilea strat. În aceeaşi succesiune se procedează cu al treilea strat. Solidificarea definitivă durează astfel 20—30 zile.

Pentru reducerea timpului la astfel de utilaje se poate folosi încălzirea cu aer cald.

*

Un capitol important este acela al protejării aparatajului chimic cu pelicule de *lacuri perclorvinilice,* aplicate prin vopsire sau *a lacurilor de bachelită,* urmată de polimerizarea ulterioară.

Aceste sisteme de protecţie s-au aplicat la conductele de ventilaţie a gazelor, în secţii, laboratoare etc.

O situaţie recapitulativă a materialelor folosite în domeniul protecţiei anticorosive este prezentată în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea materialului	Instalaţii de acid sulfuric	Instalaţii de superfosfat
		Cantităţi, kg	Cantităţi, kg
1	Arzanit praf	2 100	—
2	Arzanit soluţie	1 140	—
3	Azbovinil	—	5 784
4	Andezit bloc	—	137 668
5	Andezit chit	—	9 750
6	Cărămidă antiacidă	519 000	120 000
7	Chit antiacid cu fluorosilicat 15%	88 500	—
8	Plăci antiacide	40 700	—
9	Plăci termoantiacide	732	—
10	Ceramică antiacidă	384 968	—
11	Diabaz plăci	—	48 106
12	Diabaz chit	—	23 250
13	Etinol lac	—	2 005
14	Faolit	—	1 686
15	Căptuşeală refractară	289 920	—
16	Chit refractar	28 900	—
17	Clei E-88	1 800	800
18	Poliizobutilenă	9 800	4 498
19	Viniplast	—	2 384

Mediile puternic agresive în fabricaţia acidului sulfuric şi a superfosfatului supun utilajele şi instalaţiile la o coroziune progresivă, ceea ce duce la alterarea produselor mai gravă decît în alt sector de producţie şi la un consum mărit de materiale.

Numai prin alegerea, aplicarea şi menţinerea în mod continuu în exploatare a unor materiale corespunzătoare prin acoperirile de protecţie făcute la timp şi în raport cu cerinţele tehnicii actuale, se poate contribui cu succes la reducerea sau eliminarea pierderilor datorite coroziunii, în acest sector.

PROBLEME DE COROZIUNE ÎN INDUSTRIA ANTIBIOTICELOR*)

Ing. C. Pall

La prima vedere, condiţiile de lucru în industria de antibiotice par a fi foarte favorabile din punctul de vedere al combaterii coroziunii. Agresivitatea mediilor de reacţie şi a atmosferei este minimă, nefiind vorba de *p*H-uri mult diferite de normal, iar procesele tehnologice au loc de cele mai multe ori la presiune atmosferică şi la temperaturi relativ normale.

În acest fel, riscurile ce sînt legate de coroziune în alte ramuri industriale par a nu fi mari în sectorul de antibiotice, mai ales în privinţa procesului de fermentaţie propriu-zis. Totuşi, luînd în consideraţie specificul industriei de antibiotice, pagubele care decurg din atacul corosiv sînt foarte mari şi evitarea lor trebuie să constituie una din sarcinile cele mai importante ale tehnicienilor industriei noastre. Asupra acestui fapt au insistat la timpul său, în mod deosebit, specialiştii sovietici, care au iniţiat colectivul de muncitori şi tehnicieni ai industriei de antibiotice din ţara noastră. Competenţa şi experienţa specialiştilor sovietici în domeniul coroziunii au contribuit în mod considerabil la formarea cunoştinţelor noastre în acest domeniu.

*) Referat susţinut la Consfătuirea ASIT „*Coroziunea şi combaterea ei*", Bucureşti, decembrie, 1959.

Coroziunea în producţia de antibiotice are următoarele aspecte :

1. Atacul aparaturii şi al sistemului de conducte prezintă o pagubă materială gravă, părţile atacate trebuind să fie înlocuite.

2. Circuitul închis şi etanşeitatea aparaturii fiind întrerupte de coroziune, se iveşte posibilitatea de infectare, lucru ce reprezintă cel mai mare risc tehnologic în fabricaţia antibioticelor şi care cauzează pagube enorme, randamentele reducîndu-se pînă la compromiterea şi pierderea unor şarje întregi.

3. Metalele, îndeosebi fierul, dizolvîndu-se sub influenţa fenomenelor de coroziune în mediul de cultură, influenţează în mod nefavorabil desfăşurarea procesului de biosinteză, intervenind în mecanismul reacţiilor enzimatice.

4. Prin chelatare directă sau prin impurificare aditivă se influenţează calitatea produsului şi se îngreuiază purificarea, scăzîndu-se totodată randamentul.

Precum se vede, tabloul riscurilor de coroziune în industria de antibiotice este destul de variat. În cele ce urmează ne vom ocupa de măsurile de combatere a coroziunii preconizate de proiectanţi, de cele sugerate de experienţa noastră şi de soluţiile găsite pe parcurs. Într-un capitol aparte se vor trata măsurile luate pentru apărarea producţiei viitoare şi se vor semnala problemele rămase deschise pentru a găsi în colaborare cu tehnicienii altor sectoare, soluţii juste şi eficiente.

Procesul tehnologic al producţiei antibioticelor se poate împărţi în patru faze :

I. Biosinteza fermentativă a antibioticelor, efectuată cu ajutorul microorganismelor respective, faza esenţială, denumită pe scurt „fermentaţia".

II. Izolarea produsului din lichidul de fermentaţie.

III. Purificarea şi cristalizarea.

IV. Condiţionarea sub forma medicamentoasă specifică.

Aparatura pentru realizarea industrială a primei faze constă, în principiu, din fermentatoarele de regim, aparate mari de 10—15 m^3 capacitate, cu dispozitiv de încălzire, respectiv de răcire ; aparatele sînt prevăzute cu amestecători mecanici şi cu dispozitive de aerisire (serpentină găurită). Fermentatoarele sînt încărcate din aparate mai mici („intermediare"), care la rîndul lor sînt deservite de „inoculatori". În esenţă, aceste trei feluri de aparate sînt construite după acelaşi principiu, diferind numai prin mărime.

Această aparatură secundară formează un circuit închis etanş, fiind sterilizat cu abur sub presiune înaintea fiecărei încărcări.

Ca aparatură secundară enumerăm cazanele de abur cu filtre cu wofatit pentru pregătirea apei, compresoarele de aer, filtrele şi rezervoarele de aer, agregatele de răcire şi conductele.

II. Faza de fermentaţie fiind terminată, masa obţinută trece la filtrare pentru separarea soluţiei native de miceliu. Ca filtru se folosesc filtrele tambur rotative.

III. Din soluţia nativă, antibioticul se izolează printr-un proces de extracţie pe separatoare centrifugale S.A.J., ca la penicilină, se precipită sub forma complexă ca la aureociclină, tetraciclină etc. sau se folosesc coloane cu schimbători de ioni, ca la streptomicină. În fiecare caz intervin procese diverse de purificare, extracţie şi schimbători de ioni, în care scop sînt prevăzute rezervoare, dispozitive de răcire, filtre-prese, centrifugi etc.

Solvenţii organici se recuperează prin distilări fracţionate.

Pentru *producţia de penicilină* s-a prevăzut iniţial, ca material de construcţie la fermentare fierul, care rezistă bine. Coroziunea este provocată de atacul mediului apos în prezenţa curentului de aer, la temperaturi variate (sterilizare termică) şi variind între 5 şi 8°C. După trei ani de funcţionare neîntreruptă, starea aparaturii este satisfăcătoare.

Liniile prin care circulă soluţia nativă — de la fermentaţie şi pînă la produsul finit — sînt din *oţel inoxidabil* V2A, deoarece ionul de fier ar provoca inactivarea. De asemenea, filtrele tambur şi răcitoarele tubulare sînt din V2A.

Vasele colectoare sînt căptuşite cu *lac de perclorvinil.* Căptuşirea s-a executat la timpul său cu materiale importate din U.R.S.S. de către întreprinderea „Anticorozivul". Lacul a rezistat în condiţii bune după aproape trei ani de funcţionare. Menţionăm că nu sînt nici condiţii de eroziune, întrucît în vase nu sînt amestecători.

— Extracţia, îngheţarea concentratului, tratarea cu cărbune, filtrarea de cărbune, îndepărtarea apei pe sulfat, toate aceste operaţiuni se execută în prezenţa acidului sulfuric. Aparatura este construită în întregime din V2A.

— Pregătirea soluţiei de acid sulfuric 10% are loc în vase căptuşite cu poliizobutilenă. Poliizobutilena si cleiul necesar căptuşirii s-au importat din U.R.S.S. Operaţiunea a fost efectuată de specialişti sovietici, iar în prezent, personalul nostru efectuează singur căptuşiri.

În decurs de trei ani de exploatare, căptuşeala s-a perforat (vasele au agitatoare), remedierea a putut însă fi făcută de către personalul nostru. Probarea vaselor după remediere s-a făcut cu curent de 15 000 V, făcînd o legătură la vas (metal), alta în apa din vas, cu ajutorul unui transformator-multiplicator, efectul controlîndu-se cu un galvanometru.

Monte-jusul folosit pentru lucru este *emailat* (vasele căptușite nu pot lucra sub vacuum, nici la temperatură ridicată; la prepararea soluției de H_2SO_4, temperatura nu depășește 40°C), iar liniile și ventilele sînt de vinidur, adus din U.R.S.S.

Precipitarea produsului se face în instalații de V2A. Vasele de măsură pentru dizolvanți, vasul de spălare a produsului, tăvile de uscare a produsului, malaxorul și sita sînt, de asemenea, din V2A.

Instalația de dedurizare a apei pentru spălarea flacoanelor, alcătuită din filtre cu wofatiți (F.P. și L-150), este protejată împotriva coroziunii, liniile de vinidur, ventilele gumate și din vinidur, filtrele cauciucate. Wofatiții se regenerează cu soluție de HCl (4—6%), respectiv cu soluții de NaOH.

Vasul de măsură pentru concentrat și vasul de pregătire a soluției de HCl sînt *cauciucate*, iar rezervoarele de apă distilată sînt din V2A.

Tratarea flacoanelor de penicilină cu HCl 3—5% la temperatură de 70—80°C se face în căzi de lemn. Căzile din tablă de V2A s-au perforat cu timpul; *vinidurul* nu rezistă la această temperatură. Fabrica n-a reușit să căptușească căzi de beton cu un ciment antiacid (se va încerca utilizarea unei părți de negru de fum și silicat de sodiu lichid).

Pardoselile din camerele de purificare chimică, unde se lucrează cu soluții de H_2SO_4 sînt din plăci de gresie antiacidă, însă materialul pe care sînt fixate nu este suficient de rezistent la acid, soluția pentru plăci se infiltrează, atacînd pardoseala.

Pentru recuperarea acetatului de butil din apele reziduale acide este necesară construcția unui bazin din beton, care trebuie să fie căptușit cu material antiacid, problemă greu de soluționat.

Am întîmpinat dificultăți cu ventilele din *viniplast*, care s-au umflat sub acțiunea solventului organic (acetat de butil) și au devenit nefolosibile.

Este de menționat că, fiind inițial din duraluminiu, capacele separatoarelor nu rezistau decît un an de zile. Ele au fost *bachelitate*. Această operațiune a dat rezultate bune și a fost aplicată ulterior și în alte sectoare.

În ceea ce privește oțelul inoxidabil V2A, s-a constatat, de asemenea, o rezistență bună. Întrucît locul de solicitare specific îl constituie sudura, se propune a se studia în detaliu problema sudurilor la V2A, indicîndu-se eventuale noi soluții.

Pe baza experienței de la fabricarea penicilinei, proiectarea noilor sectoare pentru *aureociclină*, *vitamina* B_{12} și *streptomicină* s-a făcut după următoarele considerente:

1. S-a folosit oțel V2A pentru instalațiile de izolare și purificare, la care fierul ar fi influențat negativ randamentul și calitatea produsului. Totodată, în cazul instalațiilor în care soluțiile acidulate cu acid oxalic la un $pH = 2—4$ sînt încălzite la o temperatură peste 60°C, s-a preferat V2A sau căptușirea cu tablă V2A de 2—3 mm a vaselor respective.

2. Toate vasele de volum mic în care se lucrează cu acid clorhidric au fost cauciucate, cu excepția pozițiilor emailate. Pentru conductele și armăturile respective s-a ales oțel sau aluminiu cauciucat, respectiv viniplast.

3. Acolo unde tehnica cauciucării nu a fost aplicabilă și s-a lucrat la temperatura ambiantă, s-a folosit căptușirea cu *poliizobutilenă*, la vase de mare volum și plăci de *vinidur* la vase mici. Emailarea restului instalației se face cu email sovietic HSE 26.

4. Pentru anumite instalații specifice în care se lucrează la temperaturi peste 60°C, dar la care cauciucarea și V2A nu dau rezultate bune (ca, de exemplu, la plăci și rame, la filtre-prese etc.) bachelitarea a rămas singura posibilitate practică.

5. La două poziții de cîte 5 000 l s-a preconizat, pentru prima dată, căptușirea cu plăci de *gresie antiacidă*, legate cu chit antiacid din făină diabazică. Experiența sovietică ne-a demonstrat că în cazul unor aparate care nu au trepidații, această metodă poate fi extinsă, avînd o durabilitate mai mare decît celelalte feluri de căptușiri ce s-au preconizat.

6. Ca o realizare nouă trebuie să amintim de confecționarea din *plexiglas* a unor filtre schimbătoare de ioni, care vor asigura și un control normal al streptomicinei.

7. Ultimele filtre biologice și de produs finit sînt din *porțelan*.

8. S-a acordat o atenție deosebită pardoselilor din spațiile cu soluții acide, pentru a evita deteriorarea pavilionului de fabricație, folosindu-se gresie și chit antiacid, iar la canalizare, *viniplast* și *bazalt*.

Importanța problemei de anticoroziune pentru fabricarea antibioticelor rezultă din faptul că la unele sectoare, circa 100 vase de la 100—24 000 l capacitate sînt căptușite anticorosiv, iar circa 200 sînt confecționate din V2A. La acestea se adaugă aparaturile, conductele și pompele anexe.

Considerațiile de mai sus au fost respectate în toate cazurile, cu excepția unei instalații provizorii pentru aureociclină, la care s-au folosit vase de acidulare și precipitare din *lemn*. În lipsa lemnului de pin, s-a lucrat cu lemn de stejar cu o rezistență mai slabă la acizi.

Fazele proceselor tehnologice la care se pun probleme de anticoroziune sînt multiple. Pentru *producția de aureociclină*, dacă aparatura este confecționată din fier, randamentul în fermentație este diminuat. Mai pot fi utilizate fermentatoare din V2A sau fermentatoare căptușite cu materiale care să protejeze metalul, dar care permit variații de temperatură

(20—130°C), vibrații ușoare la aparat și eroziune (agitarea lichidului și aerații).

Filtrarea lichidului de cultură se face după acidulare cu acid clorhidric, la $pH = 2$.

Acidularea se efectuează în vase de 24 m^3, căptușite cu poliizobutilenă, conducte din V2A, iar filtrarea se face pe filtre-prese emailate. Colectarea lichidului se face într-un vas de 20 t căptușit cu plăci de vinidur din import. Căptușirea a fost executată de fabrică, în care scop s-a realizat o instalație cu lămpi infraroșii pentru înmuierea viniplastului. Plăcile s-au sudat cu electrozi de vinidur din import. La fel s-au căptușit jgheaburile și cuvele de la filtre-prese.

Pentru îmbunătățirea randamentului în produs se adaugă în lichidul de cultură acidulat, solutii de ferocianură de potasiu, care eliberează aureociclina din sarea formată cu fierul.

Extracția aureociclinei din complexul calcic, cu ajutorul soluției alcoolice (alcool etilic sau metilic) de $CaCl_2$ 10% se efectuează în instalații de V2A.

Filtrarea se face pe filtre de porțelan. Precipitarea cu HCl p.a. concentrat se face provizoriu în vase de sticlă, iar pe instalația definitivă, în reactoare emailate. Acidul clorhidric se păstrează în rezervoare cauciucate.

Pompele sînt din gresie antiacidă și V2A.

Problema nerezolvată este uscarea produsului. Uscătoarele actuale (din oțel) se corodează datorită vaporilor de HCl. Se vor încerca uscătoarele noi, acoperite cu bachelită sau acoperirea cu cositor printr-un procedeu al întreprinderii Romargint.

Vitamina B_{12}

Acidularea apelor mume de la aureociclină cu HCl, la $pH = 3,5$ pentru absorbția vitaminei B_{12} pe cărbune, se face în vase căptușite cu *poliizobutilenă*, iar filtrarea se face pe filtru-presă căptușit cu email HSE 26.

Apele se canalizează în interior pe conducte de *viniplast* în pămînt, pe conducte de *bazalt* și trec printr-o stație de neutralizare cu lapte de var.

Întreaga extracție a vitaminei B_{12} se face în vase din V2A, cu excepția cîtorva aparate emailate sau cauciucate pe baza criteriilor arătate. Ultimele concentrații și cristalizări se realizează în aparatură din sticlă.

Streptomicina

Filtrarea se face la cald, la un pH de 2,4, realizat cu ajutorul acidului fosforic sau oxalic. Instalația este din V2A, iar pompele din *gresie antiacidă*. Vasele de acidulare sînt căptușite cu tablă de V2A de 2 mm, filtrele-prese sînt bachelitate, iar vasele colectoare sînt confecționate din V2A.

Purificarea lichidului de streptomicină se face în filtru cu rășini sovietice schimbătoare de ioni, de exemplu KB4, P2, EDE-10 și SBS-1. Filtrele sînt unele *cauciucate*, iar altele din *plexiglas*. Cuvele distribuitoarelor și conductelor sînt confecționate din *vinidur*, iar ventilele din aluminiu sau din oțel cauciucate. Acest lucru este necesar deoarece eluarea streptomicinei absorbite se face cu acid sulfuric, iar regenerarea rășinilor cu acid clorhidric și hidroxid de sodiu, în apă decurizată și desalinată. Filtrele pentru obținerea apei decurizate și desalinate sînt cauciucate cu cauciuc sau faolit.

Materialul filtrant este o țesătură pe bază de *perclorvinil*, denumită clorină.

Distribuirea soluției native de streptomicină se face prin duze de masă plastică, rezistente la acizi și alcalii.

Vasele de acizi se căptușesc cu cauciuc sau email, după caz.

Filtrarea concentratului și uscarea se fac pe filtru tip Seitz și atomizoare din V2A.

La fabrica de antibiotice se execută în mod curent operațiile de emailare, bachelitare, izolarea cu poliizobutilenă și plăci de gresie antiacidă. La fel se execută lucrări în viniplast (s-au executat de exemplu conteinere, ejectoare) și în plexiglas. Cauciucurile se execută de întreprinderea „Anticorozivul".

Pe lîngă operația propriu-zisă, decaparea vaselor este o problemă numai parțial rezolvată. În majoritatea cazurilor neputîndu-se lucra cu sablaje în fabrică, după multe încercări s-a folosit:

— o pastă de metanol și benzol în parafină, pentru suprafețe vopsite și ruginite;

— un amestec diluat de acid clorhidric și sulfuric pentru piese mici;

— o pastă de acid sulfuric și oxalic în pămînt de infuzoriu, aplicată pe suprafețe verticale mari.

O bună decapare pe suprafețe mari s-a efectuat în minimum 10 zile, inclusiv spălările și neutralizările ulterioare, existînd tot timpul pericolul unei noi oxidări din cauza umidității rămase, ceea ce necesită operații suplimentare.

Aplicarea practică a protecției anticorosive pe baza unor considerente tehnologice prezintă cîteva aspecte de cea mai mare importanță. Între acestea, în primul rînd, posibilitatea de achiziționare a materialelor, astăzi în mare parte încă importate, prețul de cost al operației, precum și durata protejării în timp, legată de întreținerea sau refacerea lucrării.

Arătăm în continuare (tabela 1) durata lucrărilor realizate în fabrică și cele prevăzute a se realiza (limita de timp în funcție de condițiile la care se lucrează).

Din descrierea succintă a aspectelor de anticoroziune din fabrica de antibiotice se poate

deduce că problemele rezolvate şi încă existente reprezintă o preocupare permanentă a colectivului fabricii.

Tabela 1

Materialul	Durata de rezistenţă, în luni	Locul de aplicare
Cauciucarea	12—36	(aparate cu şi fără circuite, centrifugi etc.)
Emailarea, email HSF 26	3—12	Filtre, rezervoare
Bachelitarea	3	Filtre-prese, uscătoare etc.
Poliizobutiiena	12—24	Aparate cu amestecători
Plăci de gresie antiacidă (cu făină diabazică)	18—36	Aparate cu amestecători.

În acest sens a şi fost creat un sector aparte de anticoroziune, cu un început modest de laborator, care se va ocupa cu analiza materiilor prime, studiul proprietăţilor straturilor protectoare (higroscopicitate, adezivitate, rezistenţă mecanică etc.) şi încercări pe scară mică a reţetelor înainte de aplicare pe aparatură industrială.

Pe lîngă acestea însă, există probleme care pot fi rezolvate numai după un studiu amănunţit, cu sprijinul tuturor celor competenţi, ca :

— pregătirea materialului înainte de protejare în timp scurt şi după metode specifice fiecărui sort de material şi aparat ;

— prelungirea duratei de garanţie a căptuşirilor, ele fiind un factor important în menţinerea ritmului normal de producţie ;

— posibilitatea fabricării în ţară a materialului anticorosiv, mai ales grundul şi lacul pentru email. precum şi un material asemănător poliizobutilenei (placă şi clei), întrucît cauciucarea necesită demontarea aparatului pentru vulcanizare, ceea ce în multe cazuri este imposibil ;

— posibilitatea aplicării unui strat de lac anticorosiv mai rezistent şi care, în caz de avarii, să poată fi aplicat direct, fără să mai fie necesară o polimerizare greoaie ca în cazul lacului de bachelită ;

— căptuşirea fermentatoarelor de aureociclină şi streptomicină, pentru a se elimina dizolvarea fierului în mediu ;

— confecţionarea de membrane la mono- şi vacuummetre adecvate pentru medii acide, de diferite concentraţii ;

— înlocuirea sudurii la viniplast prin lipire;

— fabricarea de paste antiacide (ca de exemplu amestec de negru de fum şi silicat de sodiu) sau altele (pentru închiderea de găuri şi ştuţuri, vase de beton etc.) ;

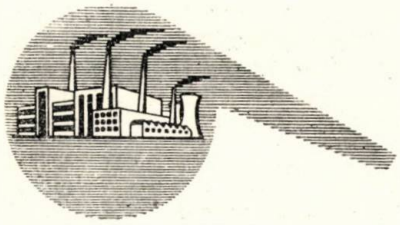
— lărgirea sortimentelor de pompe, armături, tablă, conducte etc. fabricate în ţară din material anticorosiv, ca : V2A, viniplast, vinidur, fontă cauciucată, plexiglas, polietilenă, sticlă etc. ;

— standardizarea unor condiţii tehnice de calitate cu posibilitate de control realizabilă la fiecare fabrică ;

— instrucţiuni detaliate de tehnica securităţii.

Realizarea celor arătate este posibilă la nivelul actual de industrializare, ea fiind de fapt o condiţie pentru asigurarea capacităţilor de producţie şi a calităţilor cerute — ceea ce în industria noastră de medicamente este de o importanţă primordială.

Cu sprijinul tovărăşesc pe care fabrica de antibiotice l-a primit din U.R.S.S., care ne-a trimis instalaţiile, materialele de protecţie şi specialiştii respectivi, s-a putut crea o industrie nouă în ţară. Dezvoltarea ei în continuare, reducerea preţului de cost al întreţinerii şi îmbunătăţirea calităţii produselor depinde în mare măsură şi de nivelul tehnic al multiplelor aspecte pe care le prezintă în ţara noastră problema anticoroziunii.



DISCUȚIE PUBLICĂ CU PRIVIRE LA CURSUL DE „APARATE ȘI INSTALAȚII SPECIALE"

Prof. Em. Bratu
Institutul Politehnic București

În prima parte *) a discuției publice referitoare la programele cursurilor de „Aparate și instalații speciale" au fost expuse — cu competență — punctele de vedere ale Ministerului Învățămîntului și Culturii și ale titularilor acestor cursuri.

Multe dintre punctele de vedere exprimate sînt comune :

— se recunoaște importanța acestor cursuri pentru pregătirea de specializare a studenților,

— se arată că obiectul principal al cursurilor în cauză trebuie să fie reactoarele industriei chimice : tratate pe baza principiilor fizico-chimice și tehnologice de funcționare, pentru a ajunge la dimensionarea lor tehnologică și la criterii raționale de alegere și construcție ;

— se arată oportunitatea menținerii în programul acestor cursuri a unor capitole tratînd despre procedee și utilaje specifice industriilor anorganice sau organice ;

— se cere includerea în cursuri a unui capitol tratînd aparatele de măsurat și automatizarea reactoarelor chimice.

În general există concordanță asupra materiei care trebuie predată ; divergențele apar în propunerile care se referă la modul de organizare a materiei și în special asupra principiului de sistematizare a materiei pentru reactoare.

Lăsînd la o parte sistematizarea reactoarelor după categorii industriale, menționată de aproape toți titularii cursurilor dar nesusținută, propunerile prezentate pot fi rezumate astfel.

a) Pentru cursul predat la secția anorganică, singura diferență mai importantă între părerile conf. I. Curievici (Iași) și ale conf. R. Mihail (București) constă în proporția diferită dintre partea teoretică generală și calculul amănunțit și complet al reactoarelor principale din industria anorganică.

b) Pentru cursul predat la secția organică, există trei păreri diferite pentru organizarea materiei referitoare la reactoare :

— Prof. dr. I. Reichel (Timișoara) susține organizarea materiei după principii chimice (după procesele unitare chimice).

— Conf. R. Mihail (București) susține organizarea materiei după principii fizice (după starea fizică a materialelor).

— Conf. M. Marinescu (Iași) propune împărțirea materiei atît după principii constructive, cît și clasificarea reactoarelor după principii chimice.

În afara propunerilor schițate mai sus nu vedem alte alternative fundamentale de organizare a materiei, demne de a fi luate în seamă. Domeniul discuției se restrînge deci numai la aceste propuneri, cel mult completate cu unele amănunte.

Alcătuirea programelor trebuie să țină seamă de numărul restrîns al orelor de predare (60 ore) și de raportul acestor cursuri cu celelalte cursuri ale planului de învățămînt, în special, cursurile de tehnologie.

La baza discuției este divergența dintre adoptarea principiului fizic sau al principiului chimic în organizarea părții principale a cursurilor.

Părerea noastră — a celor din colectivul Catedrei de Procedee și Aparate a Institutului Politehnic București — este că adoptarea principiului fizic, de organizare a materiei după fazele fizice ale sistemului, prezintă numeroase aspecte mai raționale :

1) principiul de sistematizare este unitar, clar, univoc ;

2) sistematizarea este comună ambelor cursuri ;

3) include, în oarecare măsură, și sistematizările după principiul chimic sau constructiv ;

4) are o bază științifică sigură ;

5) este mai puțin afectată de progresul rapid ale industriei chimice ;

6) implică — ca o consecință — asemănarea calculului cinetic și tehnologic pentru fiecare grupă de reactoare ;

7) ține seamă de faptul că modul în care se aduc în contact reactanții este caracteristic stării fizice a reactanților.

Părerea noastră asupra celorlalte deosebiri dintre propunerile exprimate rezultă din următoarea schiță de program :

Partea I : *Reactoare chimice* va cuprinde capitolele corespunzătoare clasificării după fazele fizice existente în reactoare.

La fiecare capitol se vor trata :

a) Considerații teoretice :

— considerații fizico-chimice (termodinamice și cinetice),

— condiții de presiune,

— condiții termice,

— bilanțul materialelor,

— bilanțul caloric,

— transmiterea căldurii,

— condiții dinamice (alimentare, curgere, amestecare, evacuare),

— calculul general (tehnologic) al reactoarelor.

*) *Revista de Chimie*, nr. 11, 1959.

b) Tipuri reprezentative de reactoare.
Se vor descrie sumar tipurile de reactoare care se încadrează în capitolul respectiv.

c) Reactorul . . . . . .*)
d) Reactorul . . . . . *)

Punctele *c*), *d*) vor fi tratate foarte amănunţit în manualul scris, dar numai sumar la lecţii. Ele vor face subiectul seminariilor şi proiectelor.

Partea a II-a : *Probleme generale ale construcţiei şi exploatării reactoarelor chimice*, va cuprinde capitolele :

1) Elemente de dimensionare mecanică.
2) Elemente de tehnologie de construcţie şi montare.
3) Materiale pentru construcţia reactoarelor.
4) Controlul funcţionării şi automatizarea reactoarelor.
5) Exploatarea reactoarelor.
6) Factori economici.

Capitolele *1*) şi *2*) vor fi tratate foarte sumar la lecţii, dar vor fi destul de dezvoltate în manualul scris pentru a putea servi la proiectele de an şi de diplomă.

Partea a III-a : *Operaţii şi utilaje specifice* va cuprinde capitolele :

Pentru secţia anorganică :
1) Depozitarea, transportul şi dozarea materialelor solide.
2) Mărunţirea.
3) Cernerea.
4) Aplicaţii speciale ale distilării.

Pentru secţia organică :
1) Operaţii şi utilaje pentru prelucrarea materialelor plastice şi cauciucului.

*) Se vor trata în subcapitole separate şi în mod amănunţit (în cursul scris) reactoarele de primă importanţă din industria anorganică sau organică din capitolul tratat.

Conf. ing. M. Renert
Institutul Politehnic Bucureşti

Cursul de „Aparate şi instalaţii speciale“ *) se predă studenţilor din ultimul semestru de studiu al facultăţii (sem. 9). Rezultă că predarea disciplinei se poate întemeia — şi trebuie s-o facă — pe tot ansamblul de cunoştinţe dobîndit de student în anii anterori. Pe de altă parte, dată fiind aşezarea ei în planul de învăţămînt, disciplina contribuie la „finisarea“ cunoştinţelor studentului, la stabilirea legăturii între cursurile audiate, cum ar fi tehnologiile, cursul de procese şi aparate, cel de organe de maşini, de chimie şi fizică etc. Este vorba, deci, şi de o sintetizare a cuprinzătorului bagaj ştiinţific şi tehnic acumulat de studenţii noştri în anii de facultate. În cadrul predării, al seminarizării şi al lucrărilor de proiect de an, această sinteză este aplicată unor cazuri concrete, direct legate de practica noastră industrială actuală.

În cele ce urmează, vom prezenta unele consideraţii, în cadrul discuţiei deschise de M.I.C. în paginile Revistei de Chimie.

I

Programa de curs propusă de conf. R. Mihail, aşa cum este concepută, corespunde pe deplin rolului ce-i revine, potrivit celor de mai sus. Aici ne referim în primul rînd la capitolele tratînd despre reactori.

Este ştiinţific şi didatic corect să se pornească de la legile generale ale cineticii şi ale termodinamicii chimice, cunoscută studentului din anul V, pentru ca, în cazul unui sistem de reacţie dat, să se arate cum se realizează practic — constructiv condiţiile ce decurg din teorie. Tehnologia fiindu-i de asemenea cunoscută, studentul va înţelege fără dificultate rolul reactorului studiat, în ansamblul liniei tehnologice.

II

Este just şi necesar să se examineze destul de detaliat aspectele constructive ale utilajelor studiate, fie că este vorba de reactori, de utilaje de transport, de maşini pentru prelucrarea maselor plastice sau de alte utilaje. In condiţiile actuale ale dezvoltării industriei noastre chimice, inginerul chimist nu este numai chemat să conducă la diferite nivele (de la inginer de tură pînă la director) procesul de fabricaţie. Îl întîlnim, adeseori, pe şantierul de montaj al noilor noastre unităţi, cu sarcina de a îndruma şi controla montarea şi instalarea corectă a utilajelor, inclusiv a tuturor legăturilor lor funcţionale. Rezultă necesitatea ca, în cadrul cursului, principalele probleme de această natură să fie şi ele atinse. Pe de altă parte socotim că atacarea unor probleme de calcul de rezistenţă sau de construcţie şi tehnologie de execuţie, specifice inginerului mecanic, trebuie strict limitată. Nici pregătirea studentului facultăţii nu oferă baza necesară adîncirii calculelor organelor lucrînd în condiţii de fluaj sau relaxare (reactori sub presiune, la temperaturi înalte), sau verificării cadrelor preselor hidraulice pentru presarea maselor plastice, sau studierii cantitative a

*) Socotim întrutotul justificată observaţia tov. conf. M. Marinescu (Institutul Politehnic Iaşi), că denumirea corectă a disciplinei este *„Utilajul special al industriei chimice“* — anorganice, organice etc. Noţiunea de „utilaj“ cuprinde atît cea de „aparat“ (utilaj static), cît şi cea de „maşină“.

liniei elastice la cilindrii calandrelor, cu includerea compensării săgeții — pentru a nu da decît unele, puține, exemple. Dozarea justă a timpului afectat discutării problemelor de acest fel, ca și a gradului lor de adîncire, depinde de măiestria pedagogică și de propria orientare, prin legătura continuă cu producția, a cadrului didactic respectiv.

III

Absolvenții facultăților noastre de chimie industrială sînt, actualmente, lipsiți de orientare corespunzătoare în problemele de automatizare, deși numeroase instalații chimice automatizate se află în momentul de față în funcțiune în țară. Cursul facultativ de „Aparate de măsură, control și automatizare", destinat studenților din anii IV și V ai facultății de chimie industrială, nu este frecventat în Institutul Politehnic București, de exemplu, decît de un număr extrem de redus de auditori. Semnalăm această lacună ca atare, socotind că ea trebuie remediată neîntîrziat. Pe de altă parte ținem să subliniem că, printre problemele pe care le tratează cursurile de „Aparate speciale" ar trebui să se afle și unele cum ar fi dimensionarea funcțională a utilajelor, astfel încît ele să prezinte carcateristici dinamice favorabile includerii lor în sisteme automatizate ; alegerea unor scheme constructive adecvate automatizării liniei tehnologice, din care face parte utilajul și altele de acest fel.

IV

Practica construcției și conducerii industriei noastre chimice socialiste arată că problemele variate și complexe, care se ridică în cadrul lucrărilor de proiectare și de execuție, ca și în exploatare, se rezolvă de colective de specialiști, de profil diferit. Este însă important ca acești specialiști să posede o platformă comună de înțelegere. Cunoștințele din domeniul ingineriei mecanice, ca și cele din domeniul automatizării, despre care s-a vorbit mai sus, constituie, pentru inginerul chimist, asemenea platformă comună, care asigură eficacitatea muncii întregului colectiv.

*

În concluzie, sînt de părere că programa prezentată de conf. R. Mihail corespunde nevoilor actuale ale învățămîntului și asigură legătura acestuia cu problemele pe care le ridică practica. În desfășurarea cursului, propunem să se țină seama de observațiile de mai sus.

Ing. N. Petrescu

În cadrul discuției deschisă de Departamentul Învățămîntului Superior, în legătură cu structura cursului de „Aparate și instalații speciale în industria chimică", și-au expus punctul de vedere titularii acestui curs, de la Institutele Politehnice din Timișoara, București, Iași, adică persoanele cele mai autorizate și cu cea mai mare competență în acest domeniu *). Expunerile respective au fost publicate în Revista de Chimie nr. 11/1959.

Părerile și propunerile cuprinse în aceste expuneri se deosebesc în măsură destul de importantă, de la un autor la altul, ceea ce pe de o parte confirmă utilitatea discuției, iar pe de altă parte arată că stabilirea structurii cursului menționat constituie o problemă destul de dificilă.

Trebuie spus de la început că atît cititorii, cît și forurile oficiale, care ar dori să tragă o concluzie în această problemă, se găsesc în dificultate, datorită faptului că pentru propuneri esențial diferite, sînt prezentate argumente destul de puternice și de valoare foarte apropiată.

În această situație se pune în mod firesc întrebarea dacă discuția inițiată este, ori nu, oportună în momentul de față ; adică dacă se dispune de experiența și cunoștințele necesare pentru a se putea ajunge la o concluzie cu valoare practică, fără de care discuția nu ar fi justificată.

Dată fiind actualitatea și importanța cursului pus în discuție — importanță care a fost foarte bine scoasă în evidență, îndeosebi în expunerile tov. ing. Gh. Constantinescu și a tov. ing. R. Mihail — trebuie, în orice caz, să se încerce a se da acestui curs structura optimă. Sîntem de altfel de părere că, printr-o analiză mai aprofundată a acestei probleme, se va putea ajunge la o rezolvare satisfăcătoare.

În cele ce urmează vom căuta a adînci această analiză și a prezenta și alte argumente

*) Ing. Gh. Constantinescu, Departamentul Învățămîntului Superior.
Prof. dr. I. Reichel de la Institutul Politehnic Timișoara.
Conf. ing. R. Mihail de la Institutul Politehnic București.
Conf. ing. M. Marinescu de la Institutul Politehnic Iași.
Conf. ing. I. Curievici de la Institutul Politehnic Iași.

care ar putea facilita tragerea unei concluzii. Ne vom îngădui, de asemenea, a expune propriile noastre propuneri, bazate pe toate argumentele prezentate pînă acum, precum şi pe experienţa de cîţiva ani în învăţămîntul politehnic şi în proiectarea de reactoare experimentale pentru industria chimică.

Vom examina separat : obiectul cursului ; titlul ; metoda de predare a materiei.

1. Obiectul cursului

Din expunerile publicate pînă în prezent, rezultă două poziţii diferite în legătura cu obiectul cursului, şi anume :

a) Tovarăşii prof. dr. I. Reichel şi conf. ing. R. Mihail opinează că în cadrul cursurilor speciale de aparate trebuie studiate nu mai aceiea în care au loc reacţii chimice, adică reactoarele.

b) Tovarăşii conf. ing. M. Marinescu şi conf. ing. I. Curievici propun ca — în afară de reactoare — cursurile speciale să cuprindă şi alte aparate, nestudiate, ori insuficient studiate în cadrul altor discipline, ca de exemplu : aparate şi instalaţii de transport şi depozitare ; unele aparate speciale de distilare şi rectificare, de absorbţie şi de uscare (numai pentru industria anorganică) ; aparate pentru prelucrarea cauciucului şi a maselor plastice (numai pentru industria organică).

Această propunere este bineînţeles atrăgătoare, datorită folosului incontestabil pe care-l prezintă studiul a cît mai multe aparate. Socotim însă util a face cîteva observaţii, şi anume :

a) Aparatele în care nu au loc reacţii chimice se aseamănă din punct de vedere al naturii fenomenelor ce se petrec în ele cu aparatele studiate în cadrul cursului general de „Aparate şi procedee". Ca urmare, li se poate aplica aceeaşi metodă de studiu şi deci, dacă studierea lor este neapărat necesară, este mai raţional ca ele să fie încadrate în cursul general.

b) Reluarea studiului unor aparate (din cursul general) în cursurile de specialitate oferă desigur avantajul unei mai bune cunoaşteri a acestor aparate. Acesta este de altfel cazul oricăror aparate. Trebuie însă să se ţină seamă că repetarea şi completarea unor cunoştinţe vechi nu se poate face decît în dauna altora noi. Această reluare şi dezvoltare este preferabil a fi făcută de ingineri în momentul cînd iau contact cu viaţa practică, în măsură oricît de adîncită, dar evident pentru domenii mai restrînse şi de regulă în legătură directă cu activitatea fiecăruia.

c) Metoda de studiu a reactoarelor este destul de dificilă şi diferită de cea pentru aparatele pentru procese fizice. Din această cauză, includerea şi a altor aparate în cursurile speciale ar îngreuia şi mai mult studiul reactoarelor şi ar diminua importanţa care trebuie dată acestor aparate.

d) Industria chimică face şi va continua să facă cele mai rapide progrese datorită, în mare măsură, cunoaşterii mai aprofundate a mecanismului şi cineticii reacţiilor chimice şi realizării aparatelor (reactoarelor) cele mai propice pentru înfăptuirea acestor reacţii. În unele cazuri, dezvoltarea unei industrii noi a fost posibilă numai după realizarea unui anumit tip de reactor (cazul polietilenei ş.a.).

Reactoarele trebuie deci să fie privite ca aparatele cele mai importante din industria chimică ; şi nu va fi o exagerare dacă li se va consacra un curs separat şi exclusiv, care va contribui în măsură importantă la formarea inginerilor chimişti corespunzători stadiului actual de dezvoltare şi progres al industriei chimice.

Ţinînd seama de toate acestea, opinăm ca şi tov. prof. dr. I. Reichel şi conf. ing. R. Mihail, că în cursurile de aparate speciale vor trebui tratate numai reactoarele din industria chimică.

2. Titlul cursului

În ipoteza acceptării propunerii în legătură cu cuprinsul cursului, titlul acestuia ar trebui să aibă o formă corespunzătoare, bine definită şi anume „Reactoare pentru industria chimică" (organică şi anorganică).

Celelalte titluri propuse nu s-ar mai lua în consideraţie.

În ce priveşte titlul sugerat de tov. conf ing. R. Mihail — „Teoria reactorilor chimici" — sîntem de părere că nu ar oglindi just întregul cuprins al cursului, ci ar putea fi doar unul dintre capitolele acestui curs.

Ar mai fi de stabilit, cu sprijinul secţiei respective, a Academiei R.P.R., dacă trebuie spus „reactoare" sau „reactori".

3. Metoda de predare

Aceasta constituie problema cea mai dificilă a disciplinei în cadrul căreia urmează a fi studiate aparatele pentru reacţii chimice.

Din expunerile de pînă acum, ale specialiştilor în materie — menţionaţi anterior — se pare că există un acord deplin asupra necesităţii de a se da studiului reactoarelor un caracter general şi raţional. În ceea ce priveşte însă bazele de clasificare a reactoarelor, capitolele cursului şi succesiunea lor, există anumite deosebiri. Trebuie menţionat, de asemenea, că în niciuna dintre expuneri nu sînt arătate suficient de clar şi concret unele amănunte pe care le considerăm deosebit de importante, şi anume :

a) care ar trebui să fie cunoştinţele de bază pentru studiul general şi raţional al reactoarelor ;

b) care ar fi cunoştinţele şi amănuntele pînă la care ar trebui mers în studiul diferitelor tipuri de reactoare.

Principala dificultate în studiul raţional al reactoarelor provine tocmai din faptul că sînt greu de găsit baze de studiu, respectiv cunoştinţe valabile pentru toate reactoarele. Pentru a explica această situaţie, cît şi pentru a găsi totuşi baze generale de studiu, vom analiza sumar modul de lucru al acestor aparate.

Oricare ar fi reactorul considerat, el trebuie să corespundă următoarelor cerinţe sau „funcţiuni" :

a) introducerea reactanţilor ;

b) realizarea contactului între reactanţi ;

c) realizarea condiţiilor de reacţie (temperatură, presiune, catalizatori) ;

d) asigurarea duratei reacţiei, în vederea realizării ei, în măsura dorită şi posibilă ;

e) evacuarea produselor.

În plus trebuie să îndeplinească condiţii de rezistenţă mecanică, chimică şi termică, corespunzătoare regimului de lucru.

Dacă se examinează toate aceste funcţiuni, se constată că ele se îndeplinesc prin procese fizice (şi mecanice), respectiv prin aparate (ori părţi de aparate) care au fost studiate în cadrul cursului general de aparate şi procedee. Excepţie face doar funcţiunea prin care se asigură durata reacţiei, care se realizează printr-un spaţiu corespunzător „spaţiul de reacţie". Acesta este singurul element caracteristic numai reactoarelor. Se poate spune că reactoarele constă dintr-un ansamblu de aparate (ori părţi de aparate) pentru procese fizice şi un spaţiu de reacţie. Fiecare dintre elementele care intră în acest ansamblu depinde de foarte mulţi factori, dintre care cei mai importanţi sînt : condiţiile de reacţie ; starea fizică a reactanţilor şi produselor ; durata reacţiei ; modul de lucru (continuu sau discontinuu). Numărul combinărilor posibile între factorii care intervin este, evident, considerabil şi tot aşa şi varietatea reactoarelor.

Într-o primă parte, partea generală a cursului, ar putea fi studiate sumar funcţiunile enumerate mai sus, insistîndu-se mai mult asupra condiţiilor de reacţie şi a soluţiilor de principiu pentru realizarea lor dezvoltînd la maximum posibil consideraţiile generale în legătură cu asigurarea duratei reactiei, respectiv determinarea spaţiului de reacţie.

În cadrul acestui punct ar trebui recapitulate cunoştinţele referitoare la mecanismul şi cinetica reacţiilor, în măsura în care acestea trebuie avute în vedere la elaborarea unui tip de reactor.

Deşi ne-am pronunţat — în genere — împotriva repetării materiei de la alte discipline, considerăm că recapitularea cunoştinţelor referitoare la reacţiile chimice, atît din punct de vedere termodinamic, cît şi cinetic, este indispensabilă. Într-adevăr, din moment ce reactoarele se construiesc în scopul realizării unui proces chimic, ele vor corespunde scopului numai dacă cerinţele procesului chimic au fost bine cunoscute şi asigurate prin modul de construcţie al reactorului.

În continuare, în partea generală ar trebui să se stabilească criteriul optim pentru clasificarea reactoarelor şi să se dea o clasificare a acestor aparate. Fără a avea încă o părere definitivă în această privinţă, considerăm că propunerea tov. ing. R. Mihail, de a se lua starea fizică a reactanţilor şi produselor drept criteriu pentru o primă clasificare a reactoarelor este bună, deoarece starea fizică a reactanţilor are cea mai mare influenţă asupra structurii reactoarelor.

Clasificarea reactoarelor după felul reacţiilor chimice — criteriu propus de tov. prof. ing. I. Reichel — nu ni se pare avantajoasă, deoarece foarte multe reacţii diferite, dar care au loc în acelaşi sistem şi în aceleaşi condiţii, pot fi realizate în acelaşi tip de reactor. Aşa de exemplu :

a) în sistem eterogen lichid — lichid şi în acelaşi tip de reactor pot avea loc reactii diferite : de oxidare (cu permanganat), de nitrare, de sulfonare ;

b) în sistem omogen gazos au loc reacţii de oxidare, de hidroclorurare, de adiţie la dublă legătură etc.

Aceasta duce la situaţia că în unele cazuri s-ar obtine mai multe clase de reactoare decît însăşi tipurile de reactoare.

După partea generală, ar trebui să se treacă la studiul claselor de reactoare, scotîndu-se în evidenţă şi examinîndu-se cunostintele valabile pentru toate tipurile de reactoare din aceeaşi clasă.

În ultima parte, cursul ar trebui să cuprindă studiul amănunţit şi clar al unui cît mai mare număr de reactoare din industria chimică, organică şi anorganică. Apreciem că această ultimă parte ar trebui să constituie minimum 60% din volumul cursului.

Pentru fiecare reactor considerăm necesar să se dea :

1. O scurtă descriere a procesului tehnologic şi a schemei tehnologice în care se încadrează reactorul considerat.

2. Indicaţii amănunţite asupra procesului chimic ce trebuie realizat.

3. Descrierea reactorului (pe baza unei schiţe cît mai clare), arătîndu-se modul în care se realizează fiecare dintre funcţiunile menţionate mai înainte, precum şi condiţiile de rezistenţă.

4. Bazele de calcul pentru dimensionarea spaţiului de reacţie.

5. Modul şi echipamentul de control şi conducere a procesului, inclusiv măsurile şi dispozitivele pentru protecţia muncii.

Pentru un număr cît mai mare dintre reactoarele studiate considerăm că este bine a se

da calculele complete (numerice) pentru dimensionarea tehnologică.

În unele cazuri speciale este bine a se da şi calculele mecanice şi — în orice caz — a se scoate în evidenţă problemele speciale de rezistenţă (mecanică, termică şi chimică) atunci cînd acestea influenţează în măsură apreciabilă, structura generală a reactorului respectiv.

De asemenea, este cazul să se insiste şi asupra unor amănunte constructive de a căror justă rezolvare depinde buna funcţionare a aparatului.

Potrivit modului de predare aşa cum a fost arătat mai sus, cursul de „Reactoare pentru industria chimică" va cuprinde aplicaţii ale cunoştinţelor din mai toate celelalte discipline. Acest fapt nu trebuie confundat cu *repetarea* materiei tratată la alte discipline. Este drept că prin aceste aplicaţii se împrospătează şi se consolidează unele cunoştinţe de la alte discipline ; dar faptul cel mai important este acela că se arată calea valorificării celorlalte discipline în scopul cunoaşterii temeinice a reactoarelor şi elaborării proiectelor pentru astfel de aparate.

Cursul de reactoare pentru industria chimică devine astfel un curs de sinteză, iar predarea lui în ultimul an de învăţămînt apare pe deplin justificată.

În ceea ce priveşte specializarea cursului pentru cele două ramuri principale ale industriei chimice (organică şi anorganică) sîntem de părere că este bine a se face prin tipurile de reactoare studiate, care urmează a fi alese din ramura respectivă, aşa cum propune de altfel şi tov. conf. ing. R. Mihail.

De altfel sîntem de părere că studiul reactoarelor nu trebuie să aibă drept scop numai cunoaşterea reactoarelor existente, ci mai ales însuşirea cunoştinţelor şi a metodelor necesare pentru elaborarea de noi tipuri de reactoare.

Ing. V. Bibolaru
Institutul Politehnic Timişoara

Programa analitică pentru cursul de „Aparate speciale în industria anorganică", întocmit de Ministerul Învăţămîntului şi Culturii, satisface în linii mari cerinţele pentru o bună pregătire a viitorilor ingineri chimişti.

Nu am putea susţine că această programă analitică nu ar fi susceptibilă, în viitor, de unele modificări. Acest fapt rezultă din progresele care se realizează în procedeele tehnologice, în crearea de aparate şi materiale de construcţii noi. Totuşi, trebuie să ţinem seamă de faptul că nestabilitatea programelor analitice nu este un factor constructiv.

Considerăm că în interesul apropierii de nevoile industriei, programa analitică a cursurilor de „Aparate speciale" să fie întocmită diferenţiat, pe secţii, industria anorganică şi industria organică.

În industria chimică s-au construit, relativ de multă vreme, tipuri de aparate bine cunoscute. Fiecare tehnologie cuprinde un anumit tip de aparate caracteristice, perfecţionate printr-o experienţă îndelungată. Descrierea lor se face la cursurile de tehnologie. Dimensionarea lor fiind specifică nu constituie obiectul cursurilor de tehnologie, ci al cursului de „Aparate speciale".

La temelia cursului de „Aparate speciale" stau cunoştinţele dobîndite la cursul de „Procedee şi aparate" şi la celelalte discipline înrudite.

Sistematizarea pe operaţii fundamentale, cum prevede programa analitică, este acceptabilă şi poate cuprinde mai multe tipuri de aparate de acelaşi gen, într-o expunere unitară.

Aparatele de transport, auxiliare şi altele de acest fel trebuie cuprinse în programa analitică.

Ţinînd seamă de cerinţele industriei, în primul rînd trebuie să se predea metodele de calcul pentru aparatele din industria de bază. Aici, diverse aparate au metode comune de calcul. Numărul de ore, relativ mici nici nu permite o extindere asupra întregii aparaturi din industria anorganică.

După însuşirea cunoştinţelor predate la cursul de „Aparate speciale", studentul trebuie să poată calcula dimensiunile principale ale aparatelor din industria de bază, întrucît cei mai mulţi absolvenţi vor lucra în această industrie.

Considerăm important modul în care se întocmeşte proiectul de an la acest curs.

În urma stagiului de practică de la sfîrşitul anului IV, fiecare student trebuie să cunoască bine un anumit proces tehnologic. Tema proiectului din anul V să fie dimensionarea aparaturii, pe care studentul o cunoaşte din timpul practicii. Studenţii vor putea face astfel o temeinică îmbinare a teoriei cu practica.

Cursul de „Aparate speciale" îşi va atinge pe deplin scopul dacă se va publica un manual în care să fie tratată programa analitică, însoţită de probleme şi exerciţii. Redactarea ar trebui încredinţată unui colectiv larg de specialişti, care să elaboreze o lucrare unitară, clar şi succint prezentată.

Ne vom opri puţin asupra aparatelor de măsură şi control. Fără îndoială că, pentru o bună înţelegere a metodelor de proiectare,

trebuie să se predea cunoştinţele strict necesare. O tratare detaliată şi aprofundată nu se poate face la acest curs, din lipsă de ore. Teoria şi construcţia aparatelor de măsură şi control să se facă la un nivel corespunzător, în cadrul unui curs separat, eventual facultativ.

Este instructiv ca laboratoarele de „Procedee şi aparate" să aibă aparate de măsură şi control, montate la lucrările respective. În referatele lucrărilor să se dea un minim de cunoştinţe teoretice şi constructive asupra acestor aparate.

În cadrul lucrărilor practice, studenţii să facă reglarea şi etalonarea aparatelor de măsură şi control.

Descrierea materialelor de construcţie a reactorilor chimici să se facă la cursurile de tehnologie, la capitolele corespunzătoare şi nu la cursul de „Aparate speciale". Cursul de „Aparate speciale" nu poate trata detaliat problema materialelor de construcţie, decît în cazul cînd calculele de dimensionare sînt dependente de aceste materiale.

Sîntem de părere că trebuie acordată o atenţie deosebită aparatelor moderne. Prezentarea unor aparate depăşite, care au doar un interes istoric, nu trebuie făcută la un curs care urmăreşte specializarea studenţilor.

Este necesar să se arate particularităţile constructive ale aparatelor automatizate şi să se expună tendinţele spre perfecţionarea utilajelor. Programa analitică cursului să ţină seamă de necesităţile urgente ale industriei chimice.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

O NOUĂ SURSĂ DE ACENAFTEN

P. Gurban

Acenaftenul, deşi cunoscut de mai bine de o sută de ani, a început să fie folosit în industria materiilor colorante abia în anii 1907—1909.

Principala sursă de acenaften este gudronul [1] rezultat la distilarea cărbunilor, unde a şi fost găsit şi izolat prima dată. Acenaftenul a fost găsit şi în produşii altor reacţii de piroliză ca distilarea smoalei, piroliza hidrocarburilor superioare şi inferioare [3], cracarea catalitică şi termică a unor fracţiuni petrolifere.

În ultimii ani a fost separat şi din produşi rezultaţi la condensarea acetilenei în condiţii speciale la temperaturi peste 600°C [4].

Separarea acenaftenului însă din gudron a fost şi este o problemă dificilă [2]. Metodele rămîn greoaie şi costisitoare. Se ajunge foarte greu la purităţi de peste 90%.

Dezvoltarea industriei materiilor colorante a determinat necesitatea creşterii de acenaften ca materie primă.

Prin oxidarea menajată a acenaftenului se obţine acenaftenchinona şi aceasta apoi prin condensare cu tioindoxilul formează colorantul numit ecarlat de Ciba, foarte rezistent. Prin introducerea în moleculă a halogenilor se obţine o gamă de culori. Proprietăţile lui îl fac apt pentru diverse reacţii.

Dacă chimia acenaftenului s-a dezvoltat tîrziu, aceasta se datorează în bună măsură greutăţii de a-l obţine pur.

În cadrul chimizării metanului pe linia acetilenă-acetonă rezultă concomitent, ca produs secundar, acenaften.

Ceea ce atrage atenţia în acest caz, este faptul că într-o instalaţie industrială de chimizare a gazului metan acenaftenul se depune foarte pur pe unele conducte. De aceea astfel de instalaţii pot servi ca sursă de acenaften.

Procesul chimic şi tehnologic începe prin oxidarea parţială a metanului cu oxigen ; se obţin în gazul rezultat: acetilenă 7—8%, oxid de carbon 26—28%, hidrogen circa 55%, bioxid de carbon circa 4%, etilenă 1—2%, urme de acetilene superioare şi aproximativ 4% metan nereacţionat. În acelaşi timp se produc cantităţi însemnate de negru de fum.

Amestecul de gaze este spălat de cîteva ori cu apă şi apoi este purificat de negru de fum într-un electrofiltru. După purificare gazele sînt încălzite, adăugîndu-se vapori de apă şi sînt trimise în reactorul cu catalizator unde are loc reacţia principală :

$$2\ HC{\equiv}CH + 3H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + CO_2 + H_2$$

Tot aici are loc şi reacţia de formare a acenaftenului, deşi temperatura de lucru este sub 500°C.

Se pot da ca schemă probabilă reacţiile :

$$6C_2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2,$$

ca trepte intermediare apărînd C_6H_6 şi $C_{10}H_8$. Acest şir de reacţii este posibil întrucît a fost izolată şi naftalina în cantităţi apreciabile (se presupune că şi acetona de aici conţine încă în cantităţi mici naftalină).

O altă schemă ar putea fi :

$$C_4H_2+4C_2H_2\rightarrow C_{12}H_{10}.$$

Încercări de verificare în acest sens sînt în curs. După formarea acetonei gazele sînt spălate cu apă în care se dizolvă acetona. In acet moment o parte din acenaften cristalizează pe inelele Raschig. O altă parte este luată de soluția apă-acetonă și trecută în coloana de distilare continuă.

Acenaftenul ce a rămas în gaze este depus parțial, pe pereții conductelor de la absorber pînă la făclie. Acest depozit, galben-verzui, cristalin, este format din acenaften pur — peste 95%.

Faptul că depozitul solid, obținut la evaporarea soluției refluxate din coloana continuă, conține circa 60% acenaften, dovedește că o parte din acenaften este dusă în coloana de distilare continuă și apoi de aici la canal și în coloana discontinuă.

Se poate recupera acenaften prin metode potrivite din gazele după absorber, apele reziduale și mai greu din uleiurile cetonice.

De subliniat puritatea mare a acenaftenului cristalizat pe conductele de gaz după absorber.

După patru recristalizări din alcool etilic am obținut produsul alb, cristalizat acicular cu p.t. 94°C. La a cincea recristalizare p.t. a rămas neschimbat.

Analiza elementară a arătat 93,7% carbon și 6,2% hidrogen.

Greutatea moleculară determinată crioscopic în benzen a fost 151, (față de 154 teoretic).

Rezultă astfel formula brută $C_{12}H_{10}$.

La analiza elementară prin metoda semimicro, într-o experiență s-au luat în lucru 0,0342 g substanță care la combustie au dat : 0,1176 g CO_2 și 0,0191 g H_2O.

Pentru greutatea moleculară 0,1288 g substanță în 25 cm^3 benzen, a cărui densitate la 26°C a fost considerată 0,876, deci 21,9 g, a rezultat o diferență de temperatură de congelare $\Delta T=0°,2$.

Deoarece formula brută corespunde acenaftenului s-a făcut verificarea cu picrat din alcool etilic ; p.t. al picratului 162°C.

Toate aceste date : p.t. al substanței 94°C, formula brută și p.t. al picratului (roșu cărămiziu) 162°C, corespund întocmai datelor din literatură, și confirmă existența acenaftenului. Pentru o verificare în plus a fost făcut p.t. al substanței în amestec cu acenaften reactiv pur ; p.t. a rămas 94°C.

Analizele au fost executate în laboratoarele Catedrei de chimie organică a Facultății de Chimie din Universitatea „I. C. Parhon".

În concluzie, se constată existența acenaftenului într-o instalație industrială de chimizare a gazului metan, care poate fi folosită ca sursă pentru separarea lui, cît și pentru eventuala fabricare a unor derivați ai acenaftenului.

Bibliografie

1. Berthelot M., Asupra diverselor hidrocarburi continute în gudronul de cărbuni, acenaften și antracen. Comptes Rendus, vol. *65*, p. 507. 1867.
2. Kiprijanow A. I. și Daschewski M. M., Separarea acenaftenului din gudroane de pămînt. Anilinkrassolskava Promîslennost, *2*, nr. 8—9, p. 13—18 (C. 1934, I, 1139).
3. Cambron A. și Bayley H. C., Piroliza hidrocarburilor inferioare. Canad. J. Res. *10*, 2, 145—63. 1934, Ottawa, (C. 1934, I, 3291).
4. Isamu Orito Yoshiharu Yamaguchi Nabumari Shaji Tatsuo Fujisaki, Rep. Tokyo. Ind. Testing Lab 37, 476, 1942, (C. A. 1949, 43, 5375/a).

LABORATOR

DETERMINAREA CROMULUI DIN SOLUȚIILE APOASE FOLOSITE ÎN INDUSTRIA TĂBĂCĂRIEI

P. Spacu, El. Antonescu și I. Albescu

Determinarea cantitativă a cromului constituie și astăzi o problemă mult discutată în chimia analitică.

Într-o lucrare efectuată de noi am stabilit condițiile pentru determinarea cantitativă colorimetrică a cromului din soluțiile sărurilor sale simple. Deoarece în industria tăbăcăriei cromul se găsește de cele mai multe ori mascat total sau parțial cu liganți organici sau anorganici, am căutat să extindem metoda elaborată de noi la dozarea cromului în aceste condiții.

Liganții obișnuiți în tăbăcărie sînt ionul SO_4^{2-} acidul ftalic, acidul lactic, acidul oxalic, acidul formic și acidul acetic.

În acest scop, după indicațiile găsite în literatură, am preparat combinațiile complexe ale cromului cu acizii ftalic, oxalic, lactic, formic și acetic și din soluțiile obținute, am căutat să dozăm apoi cromul. În ceea ce privește soluțiile în care agentul de mascare este ionul SO_4^{2-} problema nu prezintă nici o greutate, deoarece, după cum se poate vedea din metoda elaborată de noi, determinarea cromului se efectuează în mediu de acid sulfuric.

Metodele indicate în literatură pentru dozarea spectro-fotometrică a cromului, utilizează în general reactivi organici ca : difenilcarbazid după P. Cazeneuve, sarea de sodiu a acidului cromotropic după P. König, α-naftilamină după P. N. van Eck,

acid o-aminofenil ditiocarbonic după E. Gagliardi şi W. Haas, acid etilendiaminoacetic [1], sau combinaţii anorganice ale cromului, colorate, ca acid percromic [2], cromat etc.

Metodele din prima categorie au dezavantajul că necesită limite riguroase de pH şi reactivi a căror obţinere poate prezenta dificultăţi; în ceea ce priveşte metodele din a doua categorie, acestea nu se pot aplica la cantităţi prea mici de crom.

În această lucrare ne propunem să aplicăm la determinarea cromului mascat, metoda spectrofotometrică descrisă de noi, într-un studiu analitic asupra ionului $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ [3].

Metoda propusă de noi în lucrarea de faţă, prezintă avantajul de a fi foarte sensibilă, de a utiliza reactivi la îndemîna oricărui laborator şi de a permite cu uşurinţă separarea fierului de crom, mangan şi alţi cationi.

În cazul fierului, prin simpla trecere a soluţiei ce conţine fier şi crom sub forma ionului complex printr-o coloană de cationit, fierul este reţinut iar ionul $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ trece prin coloană şi este prins în filtrat. Fierul se poate elua ulterior cu HCl 4 *n* [4].

Modul de lucru

Soluţiile în care cromul se găseşte complexat fie cu liganţi organici, fie cu liganţi anorganici, se concentrează pe baie de apă pînă la uscare şi se tratează cu 1 cm^3 perhidrol şi 1 cm^3 H_2SO_4 concentrat, în cîteva rînduri, pînă ce are loc descompunerea totală a complexului şi distrugerea substanţei organice, după procedeul cunoscut. De observat însă ca evaporarea repetată să se facă pe baie de apă, pentru a împiedica formarea unor sulfaţi acizi de crom care sînt insolubili în apă.

Soluţia verde obţinută, care conţine sulfatul de crom şi excesul de H_2SO_4 se diluează cu foarte puţină apă, astfel încît volumul total al soluţiei să nu treacă de 10 cm^3; pH-ul soluţiei trebuie să fie aproximativ 4,5. Se adaugă apoi la cald circa 0,15 g K_2SO_4 solid. După răcirea soluţiei, se mai adaugă KSCN solid, între 0,25 şi 0,5 g, în funcţie de cantitatea de crom ce se găseşte în probă. Dacă soluţia conţine şi fier, se adaugă o cantitate dublă de KSCN. Soluţia verde obţinută se menţine la temperatura de 80°C, timp de o oră. După răcire soluţia trebuie să prezinte o coloraţie violetă. Dacă soluţia este încă verde se mai adaugă cîteva cristale de KSCN şi se mai ţine la etuvă. Dacă proba care trebuie analizată conţine fier, se trece soluţia după răcire printr-o coloană de Wofatit P care scindează complexul de fier ce s-a format odată cu cel de crom reţinînd fierul şi lasă să treacă anionul $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ neschimbat. Fierul poate fi apoi eluat cu HCl 4 *n*. Soluţia violetă ce conţine anionul $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ se trece într-un balon de 250 sau

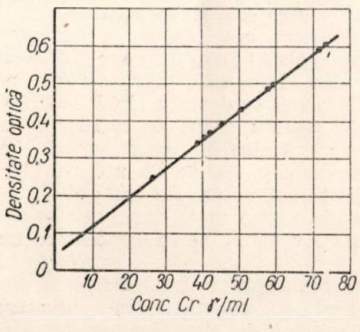


Fig. 1. Variaţia densităţii optice în funcţie de cantitatea de crom exprimată în γ/cm^3.

500 cm^3 după cantitatea de crom ce se găseşte în probă. Balonul se completează la semn cu apă distilată.

Această soluţie se colorimetrează. Măsurătorile au fost efectuate la un fotocolorimetru FEK-M tip 1952, folosindu-se cuve acoperite de 5 cm lungime, mediu optic vid fiind apa.

Determinările au fost efectuate la temperatura camerei.

Pentru trasarea curbei de etalonare s-a folosit $Cr_2(SO_4)_3$ p. a. cu un conţinut în crom de 22,60%.

Curba de etalonare din fig. 1, reprezintă variaţia densităţii optice în funcţie de cantitatea de Cr exprimată în γ/cm^3.

Tabela 1

Numărul probei	Ligantul de mascare	Cantitatea crom luată în probă, mg	Densitatea optică citită	Cantitatea de crom găsită, mg	Eroare, %
1	Acid oxalic	0,0261	0,243	0,0263	+ 0,19
2	Acid oxalic	0,0209	0,215	0,0214	+ 0,85
3	Acid oxalic	0,0412	0,361	0,0412	—
4	Acid oxalic	0,0326	0,290	0,0324	— 0,18
5	Acid formic	0,0480	0,395	0,0472	— 0,54
6	Acid formic	0,0690	0,498	0,0600	— 3,24
7	Acid formic	0,0248	0,239	0,0250	— 0,08
8	Acid formic	0,0394	0,345	0,0390	— 0,02
9	Acid acetic	0,0650	0,482	0,0582	— 2,46
10	Acid acetic	0,0690	0,571	0,0690	—
11	Acid acetic	0,0510	0,430	0,0510	—
12	Acid acetic	0,0640	0,52	0,0630	— 0,47
13	Acid lactic	0,0246	0,2 5	0,0250	+ 0,33
14	Acid lactic	0,0720	0,591	0,0720	—
15	Acid ftalic	0,06657	0,560	0,067 0	+ 0,27
16	Acid ftalic	0,0412	0,35	0,0408	— 0,29

Tabela 1 a fost întocmită pe baza rezultatelor obţinute cu soluţiile de Cr ce au fost iniţial mascate cu diferiţi acizi organici: oxalic, formic, acetic, lactic şi ftalic.

Tabela 2

Nr. probei	Cantitatea de crom luată în probă, mg	Cantitatea de fier luată în probă mg	Densitatea optică	Cantitatea de crom găsită, mg	Eroare, %
1	0,0304	0,0506	0,261	0,0300	— 0,30
2	0,02847	0,0725	0,242	0,02821	— 0,21
3	0,0206	0,0349	0,173	0,0204	— 0,31
4	0,0345	0,0473	0,285	0,0345	—
5	0,0320	0,0523	0,261	0,0315	— 0,52

În tabela 2, sînt trecute rezultatele obţinute la dozarea cromului în soluţiile din care s-a separat în prealabil ionul fier.

Concluzii

Metoda determinării cromului prin trecerea lui în complexul $K_3[Cr(SCN)_6]$ şi colorimetrarea acestuia, poate fi perfect adaptată la dozarea cromului din soluţiile în care cromul este total sau parţial mascat cu liganţi organici sau anorganici.

Metoda simplă şi rapidă se aplică acestor soluţii după distrugerea substanţei organice cu perhidrol şi acid sulfuric.

Laboratorul de Chimie Anorganică
Academia R. P. R.

Bibliografie

1. Pribjil R. şi Klubalova J., Coll, Czesc. Chem., *15*, 42, 1950.
2. Steinberg M., Anal. chem., *27*, 2008, 1955.
3. Spacu P., Gheorghiu C., Antonescu El., Z. Anal.-Chem., *171*, 6, 1959.
4. Rjabcikov D. I. şi Osipova V. F., Dokl. Akad. Nauk., *96*, 761, 1954.

DOZAREA ÎN INFRAROȘU A IZOMERILOR HEXACLORCICLOHEXANULUI

Ing. Colomba Lupu și chim. Grațiela Stănescu

La prepararea hexaclorciclohexanului tehnic prin clorurarea benzenului, se obține un amestec de stereoizomeri: alfa, beta, gama, delta, epsilon, alături de cantități mici de produși de clorurare superiori. S-a constatat că acțiunea insecticidă a acestor stereoizomeri este foarte diferită, izomerul gama fiind singurul valoros. Dacă în aprecierea puterii insecticide a unui produs tehnic interesează numai conținutul în izomer gama, pentru cercetarea toxicității față de animale cu sînge cald este important să cunoaștem exact compozitia completă.

Numărul metodelor utilizate pentru determinarea izomerilor HCH și, în special, a izomerului gama este suficient de mare. Se citează procedee bazate pe dehidroclorurare, procedee polarografice și cromatografice. De asemenea, s-au încercat determinări crioscopice, metode utilizînd izotopi de clor 36, sau carbon 14, teste biologice sau metode colorimetrice. Alte metode combină diverse procedee [1].

Un studiu comparativ al metodelor chimice, cromatografice și polarografice este prezentat în lucrarea lui S. Petrașcu și colaboratorii [8].

Determinarea izomerilor hexaclorciclohexanului prin absorbție în domeniul infraroșu a preocupat diverși autori [2, 3, 4, 5, 6, 7]. Această din urmă metodă s-a impus, deoarece rezolvă problema dozării simultane a izomerilor, deosebit de precis, de rapid și absolut specific pentru fiecare izomer în parte. Ea se bazează pe faptul că în domeniul infraroșu, fiecare stereoizomer HCH are în afara benzilor de absorbție comune cu ceilalți izomeri, și anumite benzi caracteristice, benzi cheie, pentru fiecare izomer în parte. Acestea sînt astfel denumite deoarece substanța respectivă prezintă o absorbție intensă pe o anumită lungime de undă, pe care celelalte substanțe care o însoțesc nu absorb de loc sau absorb foarte puțin, chiar dacă structura lor este foarte apropiată. Aceste benzi caracteristice se stabilesc prin compararea spectrelor substanțelor din amestecul de cercetat și pot deveni benzi analitice, dacă pe lîngă caracteristica descrisă mai sus sînt și suficient de intense pentru ca prin măsurarea lor și aplicarea legii Lambert-Beer să ne conducă la determinări cantitative.

Prima determinare cantitativă spectrală în domeniul infraroșu este cea a lui L. W. Daasch [2], care folosește următoarele benzi de absorbție, în domeniul 700—5 000 cm^{-1}:

Izomer	μ	cm^{-1}
alfa	12,58	794,9
beta	13,46	742,9
gama	11,81 și	846,7 și
	14,53	688
delta	13,22	756
epsilon	13,96	716

Solventul utilizat pentru toți izomerii, cu excepția izomerului beta, a fost sulfura de carbon. Izomerul beta, insolubil în sulfura de carbon, a fost dozat în acetonă. Se trasează curbele de dozare pentru izomerii puri. Deoarece benzile alese sînt foarte apropiate între ele, și se influențează reciproc, Daasch recurge la o metodă de calcul prin aproximații succesive, făcînd pentru fiecare izomer în parte corecții grafice.

Milone și Borello [7] reluînd lucrările lui Daasch constată că pe lungimile de undă utilizate la dozarea izomerului gama, produșii secundari de clorurare dau erori și propun o modificare în sensul introducerii unei corecții pentru heptaclorciclohexan. Pe de altă parte, ei extind cercetările în domeniul 15—20 μ folosind optica de bromură de potasiu, arătînd că în această regiune, benzile de absorbție ale izomerilor prezintă avantajul de a nu se influența reciproc și deci nu ar mai fi necesare corecții. Kontnik și Kraczkievics [5] folosesc ca solvent nitrometanul, dozînd izomerul gama pe banda de la 11,82 μ. Influența izomerului alfa pe această bandă este luată în considerare și eliminată.

Lucrînd prima oară cu un aparat cu dublu fascicul, Mecke și Mutter utilizează aceleași benzi de absorbție ca și Daasch, însă pentru evaluarea concentrațiilor nu întrebuințează metoda grafică, ci rezolvă sistemul de ecuații. Recent și Hudson a publicat date mai complete asupra dozării HCH în domeniul clorurii de sodiu. Datorită numărului mare de necunoscute, calculele sînt laborioase și necesită timp îndelungat, în cazul cînd nu se dispune de o mașină electronică de calculat.

Fürst și Gluch [3], lucrînd tot în domeniul clorurii de sodiu, au elaborat o metodă de lucru constînd în determinarea izomerului gama simultan pe benzile 667, 687, 847 și 909 cm^{-1} din curbe stabilite pe amestecuri de izomeri. De asemenea, printr-o metodă diferențială, au determinat conținutul de izomer alfa din lindan.

Pentru a ilustra avantajul metodei spectroscopice, redăm mai jos, după Gluch [3], o tabelă comparativă de rezultate obținute pe un număr de probe, prin diverse metode (tabela 1).

Tabela 1

Proba nr.	Cromatografic, %	Polarografic, %	Spectroscopic, %
45	14,6	19,8	13,7
121	14,0	19,6	13,8
127	14,7	19,4	13,7
130	13,0	18,7	13,7
134	13,5	21,2	13,9
A	—	15,0	12,3
B	—	15,0	15,3

Expunerea metodei propuse

Încercînd să aplicăm metoda de lucru a lui Daasch [2] pe domeniul 700—1 000 cm^{-1} și efectuînd corecțiile indicate de autor, nu am obținut rezultate mulțumitoare, la determinarea izomerilor HCH. Aceasta s-ar putea explica prin faptul că benzile de absorbție folosite sînt puternice și foarte apropiate între ele, deci influențele reciproce sînt mari și îngreuiază determinarea riguroasă a corecțiilor.

Față de aceste dificultăți am trecut la aplicarea metodei Milone și Borello [7], care folosește benzile de absorbție din domeniul bromurii de potasiu (400—650 cm^{-1}) benzi mai slabe, însă suficient de distanțate între ele pentru a nu se influența reciproc. Autorii susțin că aplicarea unor corecții nu mai este necesară. Încercările făcute de noi arată că aceste influențe există totuși și că ele nu pot fi neglijate, dacă urmărim obținerea unor rezultate exacte la determinarea izomerilor HCH și în special a izomerului gama.

În lucrarea de față expunem o modificare a metodei Milone-Borello, constînd în stabilirea unor curbe de lucru pentru dozarea izomerilor alfa, beta, gama, delta, fiecare în prezența celorlalți, în proporții stabilite în conformitate cu compoziția aproximativă a HCH tehnic.

Partea experimentală

Lucrările au fost efectuate cu un spectrofotometru de infraroşu UR_{10} construit de Zeiss-Jena.

S-au folosit următoarele substanţe :

— izomerii HCH α,β,γ,δ,ε, p. a. Merk ;

— sulfură de carbon p. a. Merk ;

— acetonă p. a. Chemapol.

Solvenţii folosiţi au fost : sulfura de carbon pentru izomerii α γ δ şi ε şi acetona pentru izomerul β. În fig. 1—5 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale celor cinci izomeri ai HCH, pe domeniul 400—1 000 cm^{-1} cu excepţia izomerului beta care a fost înregistrat numai peste 700 cm^{-1}.

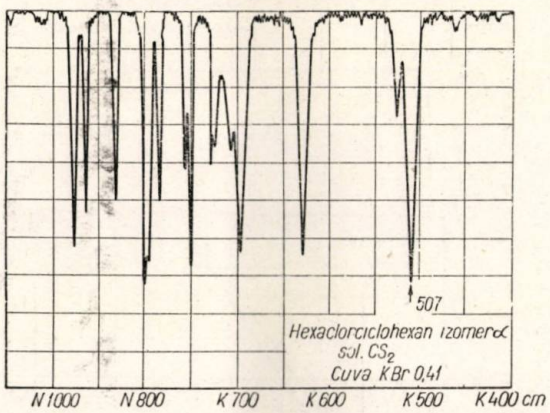


Fig. 1.

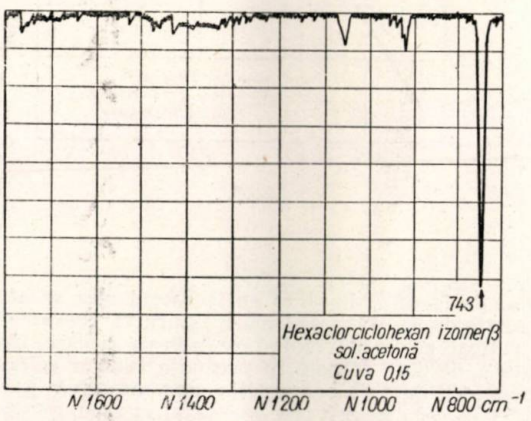


Fig. 2.

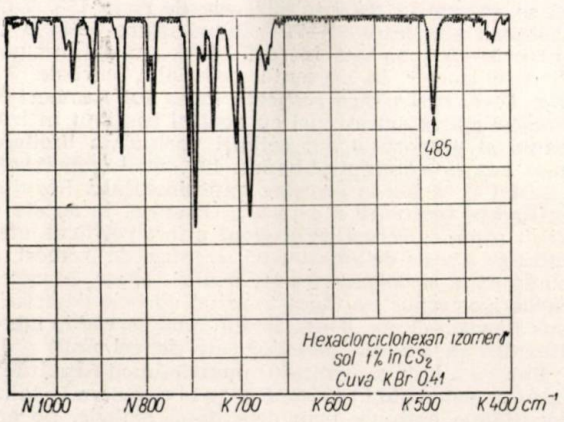


Fig. 3.

În fig. 1—5 grosimea cuvei este dată în mm.

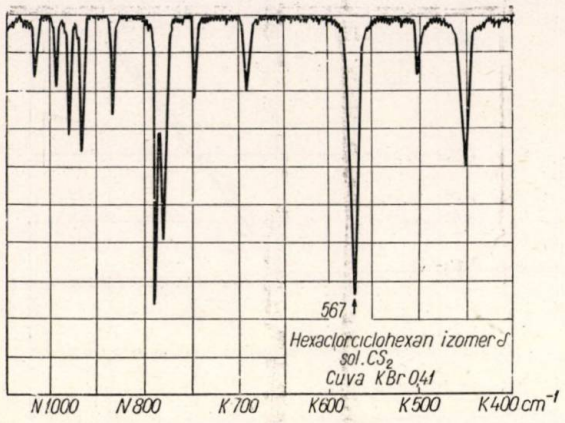


Fig. 4.

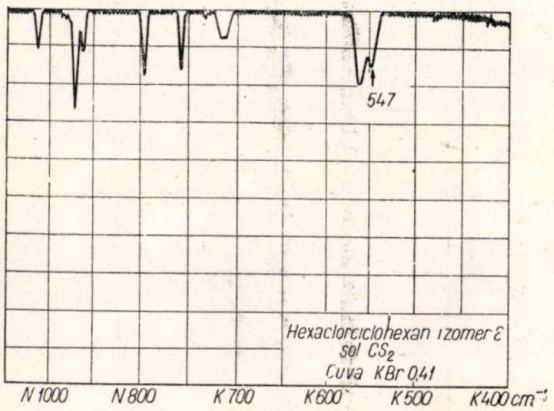


Fig. 5.

Lungimile de undă caracteristice găsite de noi corespund cu cele indicate de literatură şi sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Izomer	Benzi de absorbţie caracteristice (cm^{-1})					
Izomer α		507*	627	785		926
		522		793		
Izomer β		511		743*		
Izomer γ	485*		687		847	910
Izomer δ	450	567*		755		984
				772		
Izomer ε		547*		713		920
		560		790		

*) Benzi folosite de noi pentru dozare.

S-au trasat curbele de etalonare (fig. 6—9, curbele *1*), pentru fiecare izomer în stare pură şi s-au stabilit coeficienţii de extincţie la lungimile de undă caracteristice. Tabela 3 conţine pentru fiecare izomer în parte, atît coeficientul de extincţie corespunzător maximului benzii de absorbţie aleasă pentru dozare, cît şi coeficienţii celorlalţi izomeri pe lungimea de undă caracteristică fiecăruia.

După cum se vede, coeficienţii care reprezintă corecţia pe banda de absorbţie caracteristică sînt foarte mici, în raport cu coeficientul izomerului care se dozează, fapt care a condus pe Milone şi Borello [7] la concluzia că aceste corecţii pot fi neglijate.

Încercînd să utilizăm curbele de etalonare stabilite pentru izomeri în stare pură la dozarea unor amestecuri sintetice, adică aplicînd tehnica de lucru descrisă [7], rezultatele obţinute sînt totdeauna mai mari decît cele

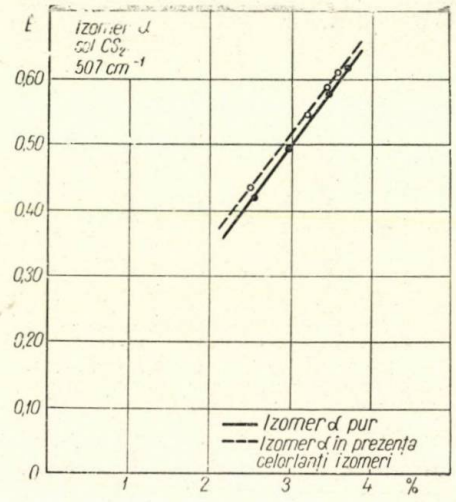


Fig. 6.

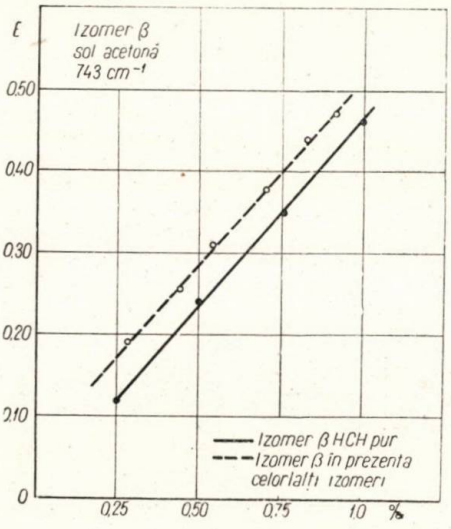


Fig. 7.

În fig. 6—9, linia punctată reprezintă curba 2.

Tabela 3

Substanța	Bandă de dozare cm^{-1}	Coeficienți de extincție				
		Pe maximul benzii	pe			
			γ 485 cm^{-1}	α 507 cm^{-1}	ε 547 cm^{-1}	δ 567 cm^{-1}
Izomer γ	485	2,77	2,77	0,036	—	—
Izomer α	507	4,07	0,031	4,07	—	—
Izomer ε	547	3,76	—	—	3,76	3,41
Izomer δ	567	6,24	0,045	0,073	0,081	6,24
Izomer β	743	18,67	—	—	—	—

reale ; în cazul izomerului gama erorile merg uneori pînă la +2%, ceea ce reprezintă o eroare relativă de 15—25%. Am tras concluzia că deși corecțiile sînt foarte mici, datorită absorbției celorlalți izomeri pe banda de absorbție caracteristică fiecăruia, ele se cumulează în cazul prezenței simultane a mai multor izomeri. Rezultatele sînt cu atît mai eronate, cu cît unii dintre izomeri apar în HCH tehnic în cantitate mare. Pentru exemplificare : izomerul gama, la determinarea căruia este nevoie de o precizie cît mai mare, intervine în proporție

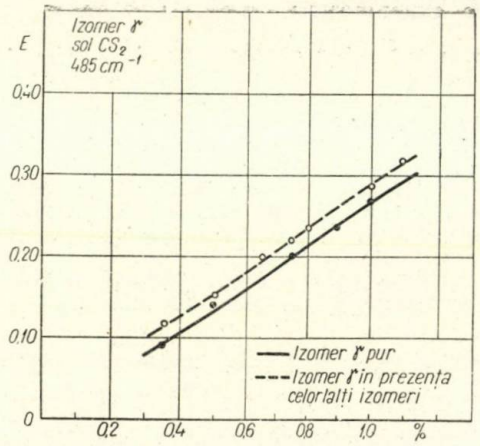


Fig. 8.

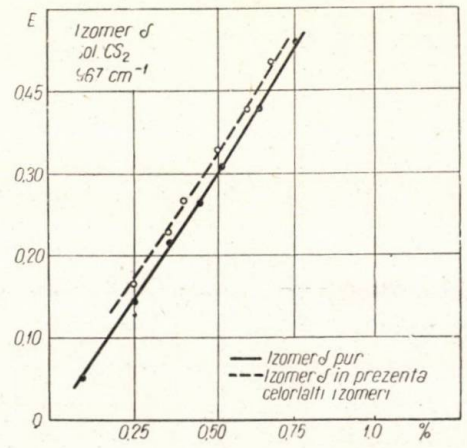


Fig. 9.

numai de 5—16%, în timp ce izomerul alfa se află în proporție de 65—75%. Pentru înlăturarea acestor erori, am ridicat curbe de etalonare pentru fiecare izomer în parte, de data aceasta în prezența tuturor celorlalți, în proporții date de compoziția aproximativă a HCH tehnic. În ceea ce privește izomerul epsilon, acesta nu a fost luat în considerare, deoarece proporția în care el se găsește în HCH tehnic este de circa 1%. Variind izomerii alfa între 50—72%, gama între 7—15%, delta între 5—10%, și beta între 9—32% am obținut pentru fiecare izomer, în prezența celorlalți, curbele 2 din fig. 6—9, curbe care respectă legea lui Lambert-Beer. Făcînd cîteva amestecuri cu același conținut în izomer gama și proporțiile din ceilalți variind în limitele de mai sus, s-au obținut pe banda 485 cm^{-1} (gama) aceeași extincție, în limita erorilor experimentale. Rezultă că influența cumulată a celorlalți izomeri, în aceste condiții, rămîne aceeași. Procedeul a fost verificat, efectuîndu-se o serie de amestecuri sintetice de izomeri, cu o compoziție asemănătoare HCH-ului tehnic, în care dozarea izomerilor s-a făcut folosind curbele descrise mai sus (curbele 2, fig. 6—9). Rezultatele se văd în tabela 4. Rezultă că eroarea metodei este de cel mult ±0,5%.

Pentru a ilustra avantajul metodei modificată de noi, față de metoda Milone-Borello, redăm în tabela 5 rezultatele obținute prin cele două metode, pe amestecuri sintetice. Se vede că valorile obținute prin metoda Milone-Borello sînt toate cu mult mai mari decît cele reale, în timp ce valorile noastre sînt foarte apropiate, prezentînd variații în ambele sensuri.

Aplicînd metoda şi la produşi tehnici, am verificat că nu intervin alţi factori care ar putea fi surse de erori.

Din datele de literatură [7] rezultă că în cazul dozării izomerului gama în domeniul 400—700 cm^{-1}, lon stabilite pentru izomerul gama la 485 cm^{-1}, izomerul delta la 567 cm^{-1} (fig. 8—9, curbele *2*). Din aceeaşi soluţie se dozează şi izomerul alfa în cuva de KBr 0,41 mm utilizînd curba etalon stabilită la 507 cm^{-1} (fig. 6, curba *2*). În caz că interesează şi

Tabela 4

Proba nr.	Izomer γ			Izomer α			Izomer δ			Observaţii
	introdus	găsit	diferenţa	introdus	găsit	diferenţa	introdus	găsit	diferenţa	
1	13,18	13,45	+ 0,27	65,62	65,20	— 0,42	9,37	8,97	— 0,40	fără izomer β
2	8,00	8,25	+ 0,25	70,00	69,70	— 0,30	10,00	9,60	— 0,40	fără izomer β
3	12,00	11,90	— 0,10	72,00	71,90	— 0,10	6,00	5,70	— 0,30	în prezenţă de izomer β
4	15,00	15,10	+ 0,10	70,00	70,20	+ 0,20	6,00	5,70	— 0,30	în prezenţă de izomer β
5	8,00	8,35	+ 0,35	65,00	64,90	— 0,10	10,00	9,70	— 0,30	în prezenţă de izomer β
6	10,00	9,70	— 0,30	50,00	50,00	0,00	8,00	7,70	— 0,30	în prezenţă de izomer β

prezenţa heptaclorciclohexanului nu influenţează, singurele impurităţi care ar putea aduce erori la dozarea izomerului gama fiind *o*- şi *p*-diclorbenzen şi α -octoclorbenzen. Examinînd spectrele diferitelor şarje de HCH tehnic, în afară de izomerii HCH nu apar

Tabela 5

Proba nr.	Izomer γ, %			Izomer α, %		
	introdus	găsit		introdus	găsit	
		metoda Milone	rezultatele noastre		metoda Milone	rezultatele noastre
1	13,18	15,40	13,45	65,62	64,90	65,20
2	8,00	10,00	8,25	70,00	69,70	69,70
3	12,00	13,20	11,90	72,00	73,30	71,90
4	15,00	16,00	15,10	70,00	72,40	70,20
5	8,00	10,00	8,35	65,00	66,80	64,90
6	10,00	11,30	9,70	50,00	51,50	50,00

decît benzile heptaclorciclohexanului. Am verificat faptul că prezenţa heptaclorciclohexanului nu aduce erori, adăugînd o cantitate cunoscută de izomer gama pur la un HCH tehnic, al cărui conţinut în izomer gama fusese analizat în prealabil, după metoda descrisă :

Izomer gama analizat	11,82%
Izomer gama adăugat	2,91%
Izomer gama total	14,73%
Izomer gama găsit	14,75%
Diferenţa	+0,02%

Eroarea medie pătratică a rezultatelor obţinute prin efectuarea unui număr de analize pe acelaşi HCH tehnic este :

$$s^2 = 6{,}9 \times 10^{-2}.$$

Modul de lucru

Circa 0,5 g HCH tehnic se dizolvă în 10 ml sulfură de carbon. Din această soluţie se dozează izomerii gama, delta, utilizînd cuva de KBr 1,0 mm. Se citesc valorile corespunzătoare extincţiilor pe curbele etadozarea izomerului epsilon care apare în general în proporţie foarte mică, se citeşte absorbţia la 547 cm^{-1}. Concentraţia acestuia din urmă se poate calcula folosind coeficienţii de extincţie din tabela 3. Pentru dozarea izomerului beta se procedează ca mai sus, folosind ca solvent acetona. Se lucrează în cuva NaCl 0,25 mm şi concentraţia se citeşte pe curba etalon stabilită la 743 cm^{-1} (fig. 7, curba *2*). Durata efectuării unei analize este de circa o oră.

Concluzii

S-a adus o modificare metodei Milone-Borello de dozare în infraroşu a izomerilor hexaclorciclohexanului tehnic, corectîndu-se erorile datorită influenţelor reciproce ale izomerilor.

S-a pus la punct o metodă grafică rapidă a cărei precizie merge pînă la ±0,5%.

Metoda a fost verificată pe o serie de amestecuri sintetice şi pe produşi de HCH tehnici.

Bibliografie

1. Bogdarina A. A., Shokhor I. N., Trudy Tsesoyuz. Inst. Zashchity Rastenii, 1954, nr. 5, 171 CA. 51, 2223 g, 1957.
2. Daasch L. W., Anal. Chem., *19*, 779, 1947.
3. Fürst H., Gluch R., Chemische Technik, *9*, 538, 1957.
4. Hudson R. L., C. S. 13, Anal. Chem., *29*, 1718, 1957.
5. Kontnik B., Kraczkiewics, Inst. Gen. Chem., Warsaw, Chem. Anal. *1*, 311 (1956) C. A. 51, 7241 e, 1957.
6. Mecke R., Mutter R., Z. Elektrochem., *58*, 1, 1954.
7. Milone M., Borello E., Gazz. Chim. Ital., *83*, 255, 1953, Chimie Analytique, *34*, 189, 1952.
8. Petraşcu S., Grou E., Băjescu N., Raiu I., Mihuţescu M., Comunic. Acad. R.P.R., *4*, 367, 1954.

În zilele de 21—22 decembrie 1959, Comisia de Chimie Analitică a Secției de Chimie din Consiliul Central ASIT a organizat o ședință de comunicări asupra „Metodelor de analiză pentru dozarea elementelor rare și disperse". Ședința a fost deschisă de tov. prof. dr. C. Drăgulescu, membru corespondent al Academiei R.P.R., care a subliniat importanța mereu crescîndă a elementelor rare și disperse în diferite domenii și interesul pe care îl prezintă metodele pentru determinarea acestor elemente.

Au urmat apoi comunicările:

C. Drăgulescu, T. Simonescu și R. Anton: **Titrări volumetrice ale toriului**

După ce se prezintă metodele de dozare a toriului într-o clasificare determinată de caracterul compușilor pe care se bazează, ca și pe modul de recunoaștere a echivalenței, autorii se opresc la metoda elaborată de ei pentru titrarea directă a toriului prin utilizarea ca agent chelatic a acidului antranil — *N*, *N*-diacetic (ANDA) sub forma sării sale disodice. Acesta formează cu toriul un complex incolor, stabil în mediu acid. Pentru indicarea echivalenței în această titrare s-a folosit violet de pirocatechină (indicatorul lui Malat).

Pentru determinarea toriului, se acidulează soluția de toriu ce conține 0,1—5 mg Th/100 ml, cu cîteva picături de acid azotic ($\sim 2n$), astfel încît *p*H-ul să fie 2 (cel mult 3), se adaugă 1—2 picături de indicator (0,1 g violet de pirocatechină în 100 ml apă), se încălzește la 60—70°C și se titrează cu soluția de reactiv pînă la virarea culorii din vișiniu în galben-lămîie (1 ml soluție *M* de reactiv corespunde la 23,212 mg Th).

Erorile de titrare pentru cantități pînă la 4,5 mg Th/100 ml sînt cuprinse în limitele —0,8 și +1,2%.

Metalele alcaline, alcalino-pămîntoase Mg, Cu, Ni, Mn, Pb, Zn, Ag, U, La și nici Cl' și NO_3' nu deranjează tirarea; jenează: Al, Bi și Fe (III); titrarea în prezență de SO_4^{2-} devine imposibilă.

Prin expedivitatea, selectivitatea și precizia ei, metoda este una din cele mai practice pentru determinarea toriului, chiar la scară micro.

Reactivul ANDA se obține ușor în stare pură prin metoda Vorländer și Mumme îmbunătățită de autori.

Gh. Gîță și E. Gîță: **Determinarea litiului cu ajutorul fotometrului cu flacără**

Litiul se determină prin fotometrie directă folosind linia de 6 707,8 Å. Metoda se aplică pentru concentrații de la 0,1—250 p.p.m. cu o sensibilitate de 6,19 p.p.m. /diviziune în flacăra aer-propan și de la 0,01—100 p.p.m. cu o sensibilitate de 0,002 p.p.m./diviziune în flacăra aer-acetilenă.

La soluțiile complexe apar două surse de erori, și anume: selectivitatea limitată a filtrului de interferență și influența celorlalți ioni din soluție asupra emisiei în flacără.

Selectivitatea filtrului Li67J scade în ordinea: magneziu, sodiu, calciu, bariu și stronțiu. Dacă se fac corecții considerînd erorile de selectivitate ca mărimi aditive, eroarea relativă se menține sub 4%.

Efectul magneziului, aluminiului, cum și al diferiților acizi, se poate înlătura folosind curbe de corecții; în modul acesta eroarea relativă scade sub 2—3%.

Dacă în seria de soluții de analizat există ioni a căror concentrație se menține aproximativ constantă, atunci se recomandă folosirea curbelor etalon de lucru. Dacă sînt variații mari în complexitatea soluțiilor de analizat, se poate aplica cu succes metoda adaosului de etalon, deoarece porțiunea inițială (0—6 p.p.m.Li) a curbei, care exprimă concentrația litiului în funcție de deviațiile galvanometrului, este foarte apropiată de o linie dreaptă.

Compararea rezultatelor obținute prin metoda corecțiilor și metoda adaosului de etalon arată că ultima conduce la rezultate mai exacte, așa cum reiese din tabela alăturată.

Concentrația soluției		Metoda corecțiilor		Metoda cu adaos de etalon	
Lei	Celelalte componente	Valori	Eroare	Valori	Eroare
p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	%	p.p.m.	%
1	500 Ca	0,976	2,4	0,980	2,0
1	500 Mg	0,981	1,9	1,015	1,5
5	750 K	5,152	3,04	5,090	1,8
1	500 Mg + 500 Ca + *n*/5 HCl	0,973	2,7	0,987	1,3
1	1 000 Na + 1 000 K + 1 000 Ca + *n*/5 HCl	1,038	3,8	1,017	1,7
5	750 K + 250 Mg + *n*/2 HCl	0,97	3,0	0,989	1,1

Gh. Facsko: **Dozarea volumetrică a uraniului (IV) cu apă oxigenată stabilizată**

Cele mai răspîndite metode de dozare volumetrică a uraniului se bazează pe oxidarea lui de la valența patru la valența șase.

În lucrare sînt descrise încercările de a utiliza apa oxigenată stabilizată cu ioni de titan (IV) drept reactiv de oxidare, la dozarea volumetrică a uraniului (IV).

Apa oxigenată formează cu titanul (IV) combinația complexă de culoare roșie-portocalie bine cunoscută și larg folosită în colorimetrie. Această combinație complexă a fost utilizată ca reactiv volumetric la dozarea ceriului (IV) și ionului feros permanganic.

Reactivul de oxidare utilizat avea normalitatea 0,1, respectiv 0,02 în apă oxigenată și titan (IV), în acid sulfuric 10%. Titanul (IV) era în mic exces față de apa oxigenată, așa că raportul lor molar era 1,1 : 1. Reactivul este deosebit de stabil. Păstrat la întuneric și temperatură normală, în două luni de zile el nu și-a modificat titrul.

Titrarea uraniului (IV) cu apă oxigenată stabilizată s-a efectuat potențiometric. Uraniul (VI) a fost mai întîi redus electrolitic, apoi titrat în prezența unui electrod indicator de platină și al unui electrod de calomel, legat de soluția de titrat prin intermediul unui sifon umplut cu o soluție saturată de sulfat de sodiu.

Ca și în cazul altor reactivi de oxidare utilizați la titrarea uraniului (IV) și în cazul apei oxigenate stabilizate reacția de oxidare decurge foarte lent, făcînd imposibilă titrarea directă, la temperatura camerei. Adaosuri de mici cantități de sulfat de cupru, molibdat de amoniu sau sulfat feric nu catalizează suficient reacția. Numai tehnica utilizată și în cazul celorlalți reactivi de oxidare, de adăugare

de fier (III) în exces şi titrarea fierului (II) format, în prezenţa acidului fosforic, a dus la rezultate satisfăcătoare. În aceste condiţii potenţialele se stabilesc repede şi saltul de potenţial, la punctul de echivalenţă, este brusc.

A. Radu şi V. Ruckenstein : **Dozarea colorimetrică a germaniului cu fenilfluoronă**

În laboratorul I.C.E.M. s-a pus problema găsirii unei metode pentru dozarea germaniului, aplicabilă la materiale variate.

Din încercarea diferitelor metode de lucru, indicate în literatură pentru dozarea cantităţilor mici de germaniu, cea mai indicată pentru materialele care au fost analizate s-a arătat a fi metoda colorimetrică cu fenilfluoronă, recomandată de B. Nazarenko.

Această metodă se bazează pe obţinerea în mediu acid a unui complex a fenilfluoronei cu germaniu, care poate fi împiedicat să precipite prin adăugarea unui coloid protector. Coloraţia obţinută, care variază de la galben-portocaliu la roşu, depinde de concentraţia în germaniu a probelor şi permite măsurarea obiectivă a acesteia la un fotocolorimetru.

Determinarea germaniului prin metoda cu fenilfluoronă necesită următoarele etape :

1. *Dezagregarea probelor* se poate face fie pe cale umedă cu acizii : HNO_3, HF şi H_3PO_4 utilizînd capsule de platină, fie prin topire cu Na_2O_2 în creuzete de sintercorund.

2. *Separarea germaniului de elementele care influenţează reacţia de culoare.* După dezagregarea probelor, acestea se trec în soluţie clorhidrică (10 *n*), iar tetraclorura de germaniu formată se extrage prin agitare cu tetraclorură de carbon (CCl_4/HCl = 1 vol/5 vol).

Pentru a îndepărta cantităţile mici de Sn, Sb, Fe şi alte elemente jenante, care au trecut împreună cu germaniul în CCl_4, se spală faza organică cu HCl 10 *n*. După aceea, se extrage $GeCl_4$ din CCl_4 cu apă, iar extractul apos se supune colorimetrării.

3. *Determinarea colorimetrică* se efectuează în mediu de HCl 0,5—1,5 *n* în prezenţa unui coloid protector, gelatina, care împiedică precipitarea complexului fenilfluoronei cu germaniul, stabilizînd suspensia.

Timpul necesar dezvoltării culorii este de 30 min. Colorimetrarea probei se efectuează la un electrofotocolorimetru FKK cu filtru verde, în cuve cu latura de 50 mm, comparînd coloraţia cu o probă oarbă, care nu conţine germaniu.

Din verificarea metodei, prin determinări efectuate pe probe etalon şi pe probe cu adaos, se poate conclude că : metoda colorimetrică de dozare a germaniului cu fenilfluoronă este foarte sensibilă, reproductibilă şi exactă.

Eroarea medie relativă este de $\pm$ 2,26%.

Cu această metodă se pot doza cantităţi de germaniu de ordinul $x \cdot 10^{-4} - x \cdot 10^{-1}$%.

M. Ionescu şi D. Dumitrescu : **Determinarea polarografică a germaniului din minereuri**

Metoda de determinare a germaniului din minereuri, preconizată de autori, este o combinare a unei metode de dezagregare a minereurilor prevăzută de literatura de specialitate cu observaţiile polarografice indicate de Sulcek şi Gottfried, care propune ca soluţie de bază trilon B.

În acest scop, 1—3 g minereu mojarat şi uscat se tratează cu 10 ml HNO_3 1 : 1, în capsulă de platină, şi se evaporă pe baie de nisip (dacă reziduul este silicios, se reia cu 15 ml HF + 2 ml HNO_3 1 : 1, evaporîndu-se la sec). Reziduul se reia cu 20 ml ($H_2SO_4 + H_3PO_4$) şi se încălzeşte pe baie de nisip nu prea caldă, pînă la îndepărtarea acidului azotic.

Soluţia siropoasă din capsulă este adusă într-o pîlnie de separare cu 35 ml HCl 10 *n* la rece.

Tetraclorura de germaniu formată este extrasă de trei ori cu cîte 10 ml CCl_4 ; extractele adunate într-o altă pîlnie de separare se spală de trei ori cu cîte 10 ml apă rece. Extractul apos, ce conţine germaniul, se aduce într-un balon cotat de 50 ml, se adaugă NaOH solid pînă la neutralizare, 1 ml H_2SO_4 1 : 1, 3 ml soluţie Na_2CO_3 2*M*, 0,5 ml soluţie de gelatină 0,5% proaspăt preparată şi 5 ml soluţie de trilon B 0,1 *M*. Soluţia se completează cu apă la semn şi se agită 2 min.

Polarografierea germaniului s-a făcut la un polarograf tip P55, cu acumulator de 3,8 V şi cu o polarizaţie catodică la un potenţial de —1,2 V.

Determinarea cantitativă se face în comparaţie cu un etalon pregătit în mod similar cu proba.

Cînd minereul conţine As (III) acesta trebuie trecut sub formă de AS (V), adăugînd soluţie de iod 0,1 *n* în prezenţă de amidon (după ce s-a adăugat Na_2CO_3).

Cantitatea de complexon adăugată nu influenţează înălţimea palierelor.

Metoda este sensibilă pînă la conţinuturi de 0,009% Ge în materialul de analizat.

Gr. Popa, D. Negoiu şi Gh. Baiulescu : **Determinarea colorimetrică a Au (III)**

În lucrare s-au studiat reacţiile Au (III) cu acidul antranilic şi derivaţii săi : acidul dibrom-antranilic şi acidul 4-nitro-antranilic, în vederea găsirii unei metode cît mai sensibile pentru determinarea aurului. Sa lucrat cu o soluţie $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (B.D.H.) din care s-au pipetat diferite volume în baloane cotate de 10 ml ; s-au adăugat cîte 2 ml soluţie de reactiv în soluţie 1% etanolică (acidul 4-nitro-antranilic, în soluţie 0,5% etanolică) şi s-a completat volumul cu etanol. Determinările s-au făcut comparativ cu o probă martor, lucrîndu-se la un fotocolorimetru Pulfrich vertical, tip sovietic. Soluţia de Au (III) folosită avea *p*H = 2, iar *p*H-ul determinărilor era 3,5—4. Acidul antranilic şi acidul dibrom-antranilic permit determinarea între 7,25 şi 87 μg Au/ml, iar acidul 4-nitro-antranilic între 3,62 şi 43,5 μg Au/ml.

Şt. Mihálka : **Studiul spectro-chimic al minereurilor polimetalice din bazinul băimărean şi al produselor de îmbogăţire a acestora pentru identificarea şi determinarea cantitativă de orientare a metalelor rare şi disperse**

În lucrare sînt trecute metodele de analiză a metalelor rare şi disperse pe cale spectro-chimică din minereuri polimetalice fără îmbogăţire şi după îmbogăţire.

Aparatura folosită este un spectrograf de cuarţ „Q—12" ZEISS, iluminat cu un sistem de trei lentile, cu formarea imaginii intermediare. Deschiderea blendei = 0,8 mm. Lăţimea fantei 0,010 mm.

Minereul se amestecă cu praf de cărbune şi clorură de sodiu în proporţie 1 : 1 : 1. O cantitate aproximativă de 50—60 mg se aşază în cavitatea unui electrod de cărbune, avînd cavitatea în funcţie de volatilitatea elementului de cercetat.

Proba se excită cu arc de curent alternativ activat, avînd intensitate în funcţie de volatilitatea elementului de cercetat.

Elementele rare (Be, V, Ti, W) se identifică după o expunere de trei min pe plăci AGFA sensibile în ultraviolet, după următoarele linii :

Be : 2 348,6 ; 2 650,5 ; 3 130,4 ; 3 321,1 Å.
V : 3 183,4 ; 3 184,0 ; 3 185,4 Å.
Ti : 3 088,0 ; 3 242,0 ; 3 372,8 Å.
W : 2 896,0 ; 2 896,4 ; 2 947,0 Å.

Pentru identificarea elementelor disperse uşor volatile s-a folosit diferenţa de volatilitate ce există între

elemente disperse In, Ga, Ge, Tl şi elementele jenante Fe, Mn etc.

Liniile analitice folosite sînt :

Ga : 2 874,2 ; 2 943,6 ; 4 172,0 Å.
In : 3 256,09 ; 4 101,76 ; 4 511,32 Å.
Ge : 2 651,1 — 2 651,6 ; 2 691,3 ; 2 709,6 Å.
Tl : 5 350,5 ; 3 775,7 ; 3 519,2 Å.

Evaluarea cantităţii aproximative a elementelor se face după gradele de intensitate ale liniilor spectrale ale elementelor respective, cum şi cu ajutorul spectrelor de comparaţie.

Elementele rare şi disperse se îmbogăţesc după cum urmează :

Tl pe cale dochimazică.

In şi Ga prin precipitare cu H_2S din mediu de acetat.

Ge prin extracţia $GeCl_4$ cu CCl_4.

Rezultate bune au fost atinse prin aplicarea electrodului de taler rotativ pentru analiza elementelor uşor volatile.

Rezultatele confirmă prezenţa unor elemente rare şi disperse în majoritatea probelor cercetate.

P. Costinescu şi M. Aroneanu : **Dozarea microcantităţilor de galiu în subprodusele provenite de la metalurgia zincului**

Se dă o metodă de dozare a microcantităţilor de galiu.

Metoda se bazează pe proprietatea soluţiei de oxinat de galiu de a produce fluorescenţă la excitaţie cu radiaţii ultraviolete.

Pentru a separa galiul de elementele care jenează se foloseşte extracţia cu eter etilic din soluţie clorhidrică 6 *n*, după ce în prealabil s-au separat metalele grele prin cementare cu cadmiu metalic, reducînd totodată Fe^{3+} la Fe^{2+}.

Extragerea cu eter se face în prezenţa cîtorva picături de $TiCl_3$ pentru a împiedica oxidarea fierului bivalent în timpul extracţiei.

Executarea analizei comportă patru faze de lucru :

1. Dezagregarea probelor se face pe cale umedă cu acizii : HCl şi HNO_3.

2. Separarea galiului de elementele care jenează, prin extracţie în eter etilic din mediu de HCl 6 *n*.

3. Extragerea oxinatului de galiu în cloroform, după o prealabilă reglare a *p*H-ului, cu tampon de biftalat de potasiu.

4 Compararea fluorescenţei cu seria de etaloane, preparate concomitent.

Prin determinări făcute pe probe cu adaos de etalon, pentru verificare, s-a ajuns la concluzia că metoda permite dozarea cantităţilor de ordinul gamma, de galiu, din oxizi şi clinchere Welţ.

Rezultatele obţinute sînt reproductibile, încadrîndu-se în limitele erorilor admise în astfel de determinări.

M. Mălin : **Dozarea polarografică a indiului din minereuri în mediu de acetat de amoniu**

În lucrare se propune ca metodă de separare a indiului de celelalte elemente din minereuri, metoda preconizată de Maraghini. Ca electrolit de bază în care să se facă polarografierea s-a ales acetatul de amoniu 0,5 *M*. Pentru a nu se lucra cu cantităţi prea mari de minereu, cînd acestea conţin indiu în concentraţie foarte mică (10—100 γ/t), s-a mărit sensibilitatea metodei, aplicînd sistemul de polarografiere cu derivate.

Metoda adoptată este următoarea : 2 g minereu se dezagregă cu 20 ml (3 p HCl + 1 p HNO_3) şi se evaporă la sec. Reziduul se reia cu 100 ml apă şi 10 ml H_2SO_4 1 : 1, se încălzeşte la fierbere, se filtrează şi se spală cu apă acidulată cu HCl.

Filtratul se tratează cu 2 g NH_4Cl şi apoi cu NH_4OH pînă la *p*H = 8 şi se încălzeşte. Hidroxizii formaţi se filtrează, se spală cu apă caldă şi se redizolvă în 40 ml HCl 1 : 1. Precipitarea se repetă. Precipitatul spălat cu apă caldă (pînă nu mai dă reacţia clorului) se dizolvă în 80 ml HCl 1 : 9 ; soluţia se completează cu apă pînă la 100 ml (într-un balon cotat). 50 ml din soluţie, aduşi în alt balon cotat de 100 ml, se tratează cu $NH_2OH \cdot HCl$ (pentru reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}), se adaugă 10 ml soluţie $CH_3—COONH_4$ 0,5 *M* şi se aduce la semn.

Polarografierea s-a făcut la un polarograf P55 cu acumulator de 3,8 V, prin sistemul de derivate, domeniul de reducere fiind 0,6—0,8 V.

Dozarea polarografică se face comparativ cu un etalon sintetic. Pentru verificarea metodei s-au realizat probe sintetice prin adăugare de cantităţi variabile de indiu în minereuri ; rezultatele obţinute sînt în limitele de erori admise de analiza polarografică (± 1%).

Metoda preconizată este sensibilă la conţinuturi de 5 p.p.m. şi uşor aplicabilă.

L. Nicolescu, R. Laxer şi M. Şerban : **Metode de determinare chimică şi polarografică a niobiului în oţeluri înalt aliate**

S-a pus problema dozării niobiului din oţeluri înalt aliate cu conţinut variind între 0,25—1% Nb.

S-au lucrat două metode gravimetrice şi una polarografică.

Metodele gravimetrice se bazează pe proprietatea niobiului şi tantalului de a hidroliza. Hidroxizii obţinuţi, trec prin calcinare în oxizii respectivi, care se cîntăresc.

În cazul în care materialul de analizat conţine şi titan, suma oxizilor obţinuţi include şi bioxidul de titan, care se poate determina colorimetric.

În ambele metode, solubilizarea sărurilor de niobiu se obţine prin topitură cu carbonat de potasiu.

Ca agenţi de hidroliză se întrebuinţează într-una din metode o soluţie apoasă de cupferon 6% şi în cealaltă metodă soluţie apoasă de acid sulfuros 5%.

Media a zece determinări de niobiu efectuate prin metoda cu acid sulfuros faţă de media a zece determinări efectuate prin metoda cu cupferon diferă cu — 0,004.

Pentru determinarea polarografică a niobiului, analiza are în linii mari acelaşi mers ca şi în metodele chimice, bazîndu-se tot pe separarea hidrolitică a pămînturilor acide.

În mediu de acid clorhidric 10 *n*, în prezenţa a circa 1 g citrat de potasiu, folosind ca reductor de maxime o soluţie de 0,5% clei de tîmplărie şi gazul metan de la reţeaua de încălzire pentru îndepărtarea oxigenului, niobiul dă o treaptă polarografică bine formată şi perfect măsurabilă.

Treapta care corespunde reducerii niobiului pentavalent la niobiu trivalent apare la un potenţial de — 0,28 V.

Prezenţa wolframului nu deranjează, întrucît potenţialul său de depunere este diferit de al niobiului.

Tantalul, în condiţiile reducerii niobiului, nu dă unde polarografice.

Diferenţa între zece determinări chimice (prin metoda cu acid sulfuros) şi zece determinări polarografice este de — 0,1.

Metoda polarografică este mai rapidă decît cele chimice.

V. Nicolaescu şi L. Pălălău : **Determinarea tantalului şi niobiului din minereuri**

În lucrare se descrie metoda de îmbogăţire a mineralelor de Nb-Ta prin utilizare de lichide grele (bromoform gr.sp. = 2,9) şi dozarea chimică a concentratului obţinut alcătuit din : zircon, ilmenit, rutil, granaţi, turmalină, niobo-tantalaţi etc.

Metoda chimică constă în dezagregarea oxidantă ($NaOH + Na_2O_2$) urmată de solubilizarea acidă în prezenţă de H_2O_2 30% (pentru a reduce Mn) şi hidroliză după îndepărtarea H_2O_2, adăugare de NH_4OH pînă la *p*H = 1,5 şi reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} în prezenţă de Na_2SO_3 sau de SO_2.

SiO_2 se îndepărtează cu acid sulfuric şi acid fluorhidric, în exces de H_2SO_4. Prezenţa Ti în cantitate mare necesită reducerea lui de la Ti^{4+} la Ti^{3+}.

Se efectuează o nouă hidroliză pentru îndepărtarea titanului şi a celorlalte elemente antrenate, în mediu de H_2SO_4 5% şi în prezenţă de Na_2SO_3.

Pentoxizii de niobiu şi tantal rezultaţi sînt supuşi separării prin metoda extracţiei în fază lichid-lichid.

Fluorocomplecşii de tantal sînt extraşi în mediu de acid sulfuric 2 *M* şi acid fluorhidric 1,2 *M* în prezenţă de $(NH_4)_2SO_4$ cu ciclohexanonă.

Niobiul antrenat de stratul organic este adus în soluţie prin spălarea stratului organic cu o soluţie 0,1 *n* acid fluorhidric.

Tantalul antrenat în stratul apos este extras cu 5 ml ciclohexanonă şi adăugat la celelalte straturi organice.

De aici tantalul este reextras cu o soluţie de oxalat de amoniu plus acid boric ce complexează ionul F.

Operaţiile de extracţie, purificare şi reextracţie se efectuează de cîte 3 ori în pîlnii de separare prin agitare de 2—3 min. Ciclohexanona antrenată eventual de stratul apos ce conţine tantal este distrusă cu $H_2SO_4 + H_2O_2$. Din soluţie Ta este precipitat ca $Ta(OH)_5$ şi dozat cu $Ta_2O_2.Nb_2O_5$ rezultă prin diferenţă.

S. Lupan : **Consideraţii asupra metodelor de dozare a cantităţilor mici de stronţiu în calcare şi baritine**

Lucrarea cuprinde un studiu critic al metodelor de dozare a cantităţilor de stronţiu în calcare şi baritine. Rezultatele obţinute la efectuarea analizelor pe diferite probe, au dus la concluzia că aplicînd metodele obişnuite gravimetrice, pentru dozarea cantităţilor mici de stronţiu în calcare şi baritine, cantitatea minimă ce se poate doza este de 0,1% Sr. Rezultatele obţinute pentru cantităţi de acest ordin de mărime prezintă un coeficient de nesiguranţă, datorită dificultăţilor întîmpinate în realizarea unei bune separări de cantităţi relativ mari de calciu şi de bariu.

O dozare exactă a urmelor de stronţiu în prezenţa celorlalte metale alcalino-pămîntoase se poate obţine cu ajutorul fotometrului cu flacără, cu condiţia ca la determinarea stronţiului să se ţină seamă de toţi factorii care influenţează determinarea.

G. Stănescu, B. Calmanovici şi G. Răducanu : **Determinarea colorimetrică a urmelor de cobalt în prezenţa cantităţilor mari de fier din minereuri**

În lucrare se descriu condiţiile de formare şi proprietăţile combinaţiilor complexe ale unor metale cu tiocianaţii alcalini, combinaţii care stau la baza determinării lor colorimetrice, insistîndu-se în special asupra tiocianatului de cobalt şi asupra posibilităţilor lui de extracţie în diverşi dizolvanţi organici.

Se arată influenţa diferitelor elemente asupra dozării colorimetrice a cobaltului ca tiocianat. Dintre acestea se menţionează influenţa supărătoare a nichelului, cuprului şi fierului, indicîndu-se în acelaşi timp diverse posibilităţi de înlăturare a lor.

Se descrie o nouă metodă de separare a cantităţilor mari de fier, de urmele de cobalt, prin extracţia fierului cu dizolvanţi selectivi. Dintre dizolvanţii încercaţi, eterul izopropilic s-a dovedit a fi cel mai eficace. Acesta are un coeficient de extracţie foarte ridicat, la o aciditate a soluţiei de 8 *n*, cînd gradul de extracţie poate atinge 99,9%.

Se studiază stabilitatea complexului colorat, precum şi influenţa *p*H-ului asupra intensităţii coloraţiei tiocianatului de cobalt.

Se descrie dozarea colorimetrică a cobaltului ca tiocianat, după separarea prealabilă a fierului cu dizolvanţi selectivi.

Metoda propusă rezolvă problema dozării urmelor de cobalt în prezenţa cantităţilor foarte mari de fier, cu rezultate satisfăcătoare.

B. Calmanovici : **Separarea beriliului şi aluminiului pe schimbători de ioni**

Lucrarea prezintă încercări de separare a beriliului şi a aluminiului pe schimbători de ioni.

Schimbătorul utilizat a fost Amberlitul IR-120 în formă de calciu şi de hidrogen, care după reţinerea beriliului şi aluminiului a fost eluat cu acid oxalic 2% *p*H=4,4, clorură de calciu 0,1 *n* şi acid clorhidric 10%. Se constată selectivităţi neînsemnate (neconcordanţă cu unele indicaţii din literatură).

În cazul utilizării schimbătorilor de ioni în formă de hidrogen, la saturare incompletă (aproximativ 50%) şi utilizînd ca agent eluant acid oxalic 2% *p*H=1—1,5, aluminiul se eluează selectiv.

Comparativ cu Amberlitul s-au încercat şi două materiale indigene : un cărbune natural şi un cărbune sulfonat. S-a constatat o reţinere de 4 ori mai mică decît în cazul Amberlitului, eluţia acţionînd numai în raport cu aluminiul. Beriliul nu a putut fi extras din materiale nici cu acid clorhidric 10%.

V. Glück şi S. Ioan : **Determinarea bismutului din minereuri, reziduuri de la rafinarea plumbului şi aliaje**

Bismutul se găseşte în natură, în minereuri şi în reziduurile de la rafinarea plumbului.

Aducerea în soluţie a bismutului în minereuri şi reziduuri rămase de la rafinarea plumbului se face utilizînd o dezagregare oxidantă în prezenţa bromului şi a acidului azotic. După dezagregare, reziduul adus la sec se tratează cu acid clorhidric şi acid sulfuric şi se lasă pe baia de nisip pînă apar vapori albi. La diluare, sulfatul de bismut trece în soluţie separînd astfel bismutul de silice şi de marea masă de plumb.

Aducerea în soluţie a bismutului din aliaje se face prin dizolvare cu acid azotic 6 *n*.

Dozarea cantităţilor de bismut cu conţinut peste 1% se face gravimetric, precipitîndu-l ca oxibromură de bismut cu ajutorul bromurii de potasiu şi a bromatului de potasiu. Se cîntăreşte ca oxibromură de bismut. Metoda este precisă şi pentru cantităţi mici ; minimul de bismut conţinut în soluţia de analizat trebuie să fie de 0,025 g bismut, sub care erorile sînt prea mari.

Pentru cantităţi de bismut sub 1% bismutul se dozează la monocromator la 460 mμ.

Pentru îndepărtarea elementelor care interferează se precipită bismutul cu o soluţie de cupferon 1% dintr-o soluţie azotică molară, iar cupferonatul obţinut se extrage cu cloroform. Apoi se spală faza organică cu acid sulfuric 2 *n*, se tratează cu iodură de potasiu în prezenţa hipofosfitului de sodiu ca reducător. Complexul colorat de iodobismut obţinut se dozează prin absorbţie la 460 mμ, în prezenţa unei probe martor.

Rezultatul se citeşte pe o curbă extincţie/ml Bi, în prealabil ridicată cu o soluţie standard, în aceleaşi condiţii.

Precizia metodei merge pînă la 10^{-5}.

Fl. Popea şi V. Jemăneanu : **Determinarea cantităţilor mici de mercur în roci şi soluri în prezenţa altor cationi**

Nota I. Metoda spectrofotometrică monocoloră
Nota II. Metoda colorimetrică directă în picătură

Importanţa deosebită a mercurului pentru tehnică determină cercetări în vederea găsirii de noi mineralizaţii utile. În lucrarea de faţă s-au stabilit condiţiile optime de lucru pentru determinarea microchimică a mercurului în roci şi soluri.

Nota I. Pentru a stabili condiţiile optime de dezagregare a rocilor şi solurilor, conţinînd urme de mercur, s-au încercat mai multe metode indicate în literatură. Cea mai potrivită este dezagregarea cu

H_2SO_4 + KNO_3 sub refrigerent ascendent cu reflux pînă la decolorarea probei. Pentru determinarea directă a cantităților mici (urmelor) de mercur în roci și soluri, se propune metoda spectrofotometrică monocoloră folosind drept reactiv ditizona în soluție de tetraclorură de carbon. Reacția pe care se bazează metoda este formarea ditizonatului primar de mercur la *p*H=4—5, în prezența tamponului acetic, a Complexon III și KSCN. În aceste condiții reacția devine specifică pentru mercur. Extincția ditizonatului de mercur se citește la fotometrul Pulfrich cu dispozitiv Elpho folosind drept soluție de referință o probă oarbă lucrată în aceleași condiții. Se lucrează în lungime de undă de 500 mμ la o grosime de strat de 1 cm. S-a verificat specificitatea reacției în condițiile metodei și reproductibilitatea rezultatelor, obținîndu-se diferențe în limita erorilor admisibile.

Nota II. Pentru prospecțiunea geochimică este necesară executarea rapidă a unui mare număr de analize și ca urmare o metodă sensibilă semicantitativă.

Pentru aceasta s-a folosit metoda colorimetrică directă în picătură, iar ca reacție formarea ditizonatului de mercur în condițiile arătate în nota I. Limita de sensibilitate este de 0,1 μg mercur, iar limita de diluție 1 : 2 500 000.

Extracția mercurului din roci și soluri se realizează în acest mod de lucru prin fierbere cu HCl și apă de brom. S-a verificat prin acest mod de fierbere că nu au loc pierderi de mercur; specificitatea reacției pentru condițiile de lucru ale metodei în picătură; reproductibilitatea rezultatelor obținute pentru aceleași probe lucrate de doi chimiști diferiți; concordanța mulțumitoare cu rezultatele obținute prin metoda spectrofotometrică.

E. Mustăcescu: **Metoda de dozare a borului din oțeluri aliate și slab aliate cu un conținut de 0,001—0,009% B**

Această metodă este o adaptare la specificul oțelurilor a unei metode sovietice pentru dozarea borului din minereuri cu conținut de 0,02—0,5% B și se bazează pe proprietatea acidului manito-boric de a separa iodul dintr-o soluție de iodat-iodură. Iodul separat se colorimetrează, însă în prealabil se face dezagregarea șpanului de oțel în acid clorhidric, iar apoi se procedează la separarea borului de fier de majoritatea elementelor de aliere și de celelalte elemente prin precipitarea acestora, cu hidroxid de sodiu.

Pentru efectuarea determinării, se tratează 2 g șpan de oțel cu 20 ml, HCl 1 : 1, la cald, într-un vas Erlenmeyer cu refrigerent ascendent. Se adaugă apoi 10 ml apă oxigenată 3% și se continuă fierberea încă 10 min.

După răcire, soluția se introduce într-un balon cotat de 100 ml unde se precipită fierul și majoritatea elementelor de aliere cu hidroxid de sodiu 20% fierbinte. Balonul se răcește, soluția se aduce la semn și se filtrează printr-un filtru uscat. O parte alicotă de 25 ml se introduce într-un vas Erlenmeyer unde se reglează *p*H-ul adăugînd o picătură HCl 1 : 1 în exces (față de turnesol).

Se fierbe circa 30—40 min cu refrigerent ascendent pentru îndepărtarea bioxidului de carbon. Soluția răcită se introduce într-un balonaș de 50 ml, se adaugă cîte 4 ml soluție de iodat de potasiu 7% și 4 ml soluție de iodură de potasiu 40%. Se lasă în repaus 40 min și apoi se titrează cu tiosulfat de sodiu *n*/10 pînă la culoarea galben-pai. Se aduce la semn. Se împarte conținutul în două părți egale, iar la una din ele se adaugă 3,5 g manită. Se lasă în repaus la întuneric timp de o oră, după care se colorimetrează soluția ce conține manită față de cea fără manită la fotocolorimetru FEK, filtru albastru și cuve de 20 ml. Datele obținute se înscriu pe grafic.

Construirea curbei etalon. 1,776 g acid boric dublu cristalizat se dizolvă într-un litru de apă; această soluție se diluează de zece ori, astfel ca 1 ml soluție = 0,0001 g B_2O_3.

Într-un balonaș de 50 ml se introduc 0,5—10 ml din acest etalon, se acidulează cu două picături HCl 1 : 1, apoi se procedează la dezvoltarea colorației, cum s-a arătat la mersul analizei. Se colorimetrează și se construiește curba.

Adăugînd aceleași cantități de soluție etalon la un oțel-suport fără bor și trecînd aceste etaloane sintetice prin toate fazele analizei, se obține o curbă identică.

Se indică o serie de măsuri de precauție stabilite pentru evitarea, respectiv pentru compensarea, eventualelor erori.

Metoda expusă este simplă și economică, deoarece nu necesită instalații complicate, nici aparatură și vase din cuarț sau sticlă lipsită de bor. Totodată pot fi folosiți reactivi p.a. fără o purificare prealabilă.

Metoda poate fi considerată rapidă, timpul de execuție a unei probe în dublu fiind de cinci ore.

Atunci cînd condițiile de lucru sînt respectate cu rigurozitate se obține o precizie de 0,0003%.

Metoda expusă poate fi folosită în orice laborator metalurgic, dar mai des în laboratoarele de uzină, ea permițînd aprecierea în bune condiții a șarjelor de la o turnare la alta.

E. Cruceanu și P. Roman: **Dozarea spectrală a unor impurități din siliciul pentru semiconductoare**

În lucrare se prezintă o metodă de dozare a elementelor Mg, Al, Cu, Zn, Fe care apar ca impurități în siliciul pentru dispozitive de semiconductoare. Aceste elemente au fost alese după frecvența lor de apariție la prepararea materialului.

Principiile de bază care au stat la adaptarea metodei de analiză au fost: prelucrarea chimică a probelor pentru concentrarea impurităților și determinarea lor spectrală ulterioară.

Concentratul probelor de analizat, cît și etaloanele, au fost preparate pe suport de sulfat de stronțiu spectral pur, acesta avînd puține linii în domeniul în care apar liniile caracteristice ale elementelor dozate.

Prepararea sulfatului de stronțiu spectral pur cuprinde două etape: purificarea $Sr(NO_3)_2$ pînă la puritate spectrală și tratarea acestuia cu H_2SO_4 în vederea precipitării $SrSO_4$ cu respectivele operații de purificare.

Prepararea probelor s-a făcut tratînd 3 g Si cu 30 ml (HF+HNO_3, în proporție 5 : 1) în capsulă de platină; s-au adăugat 0,3 g $SrSO_4$ spectral pur și 0,5 ml H_2SO_4, s-a evaporat la sec și s-a calcinat 45 min la 500° C. Paralel s-au pregătit etaloanele și o probă oarbă.

Dozarea spectrală a impurităților s-a făcut la un spectrograf ISP-28 cu accesorii, folosind pentru excitarea spectrelor arcul de curent continuu aprins prin suprapunerea cu o scînteie condensată. Metoda de calcul folosită a fost așa-numită a „graficului solid".

Limita de detectare după concentrarea impurităților a fost de 10^{-5} % (după recalculare), limită care de fapt a fost impusă de prezența elementelor de dozat în reactivii folosiți la prelucrarea probelor.

Procedeul de dozare poate fi extins asupra tuturor elementelor care emit linii caracteristice în vizibil sau ultraviolet, cu mici modificări ale condițiilor de excitare, în raport cu volatilitatea elementelor.

V. Bărcănescu și E. Potamian: **Dozarea colorimetrică a antimoniului în siliciul pentru semiconductoare**

Antimoniul constituie o impuritate donoare în semiconductoare, ceea ce impune cunoașterea conținutului său cu o precizie cît mai mare. În operațiile de purificare fizică, prin topire zonală, antimoniul se poate îndepărta.

Dintre metodele de dozare, de mare sensibilitate sînt în primul rînd metodele radiochimice, apoi cele colorimetrice, putînd merge pînă la dozări destul de precise, la un conţinut de 10^{-5}% Sb.

Metodele colorimetrice cunoscute întrebuinţează diverşi reactivi organici, unii mai cunoscuţi, alţii de experimentare recentă.

După indicaţiile lucrării lui L. N. Lepin şi V. O. Ghein se poate întrebuinţa şi verdele briliant, colorant care a servit în lucrarea de faţă, fiind ales din motive de sensibilitate, uşurinţă şi rapiditate în dozarea Sb în reziduul de îndepărtare a Si cu acid fluorhidric şi azotic. Verdele briliant dă complecşi coloraţi în afară de Sb, cu Tl şi Au, dar de sensibilităţi mai reduse, ceea ce îl face selectiv, în anumite condiţii.

Modul de lucru a fost simplificat pentru evitarea impurificărilor în cursul analizei.

Proba de siliciu este trecută în soluţie cu ajutorul amestecului acid HNO_3 + HF. După îndepărtarea SiF_4 şi excesului de acizi, reziduul se trece în soluţie clorhidrică prin evaporări repetate. Probele de încercare executate cu diferite cantităţi de „etalon" au arătat că antimoniul nu se pierde prin această operaţie.

Reziduul obţinut, trecut în soluţie clorhidrică de o concentraţie precisă se oxidează cu ajutorul unei soluţii de azotit de sodiu la Sb^{5+}. Prin adăugarea colorantului verde briliant se formează complexul colorat, care se extrage uşor cu toluen, cu un coeficient de repartiţie extrem de avantajos, permiţînd întrebuinţarea unei cantităţi minime de dizolvant. Se execută în paralel o serie de etaloane şi o probă oarbă asupra reactivilor. Rezultatele unui număr mare de probe au arătat posibilitatea de determinare a conţinutului de antimoniu cu o sensibilitate de 2 : 10 000 000. În colorimetria vizuală, pe o probă de 3 g siliciu se pot determina cantităţi de 0,00002% Sb cu posibilităţi de decelare de 0,00002. La întrebuinţarea unui sistem de apreciere obiectiv, precizia metodei se măreşte.

Metoda poate fi întrebuinţată cu succes la aprecierea conţinutului de antimoniu în siliciul de puritate „chimică", constituind o metodă rapidă de lucru.

D. Ceauşescu : **O metodă expeditivă pentru determinarea iodului în apă**

În 1937 Sandell şi Kolthoff au elaborat o metodă pentru determinarea iodului pe baza efectului catalitic asupra reacţiei Ce (IV)—As (III). Datorită sensibilităţii sale deosebite, metoda a fost reluată şi perfecţionată de către o serie de autori. Metoda descrisă în continuare este o modificare a variantei Demeczky, pusă la punct de acesta pentru determinarea iodului în sare, dar indicată ca aplicabilă şi în cazul apei. Prin modul de lucru dat se simplifică în mod apreciabil executarea determinării. Metoda poate fi folosită chiar în condiţii de teren. Metoda prezentă se referă la determinarea iodului solubil.

Efectuarea determinării : Într-o eprubetă se introduc 3,00 ml apă de analizat, apoi se adaugă pe rînd : 2,50 ml soluţie de NaCl 25% (se utilizează NaCl din care s-a extras iodul prin spălare în pîlnie Büchner de 8—10 ori cu alcool etilic şi apoi calcinată), 0,75 ml soluţie de As_2O_3 0,28 *n* (obţinută prin dizolvarea As_2O_3 la fierbere timp de 2 ore) şi 0,40 ml soluţie de ortofenantrolină feroasă 0,005 *M*. Se prinde cu o clemă de eprubetă şi se introduce într-un pahar Berzelius de 0,5—1 l, cu apă la 25° ± 0,1°C. Se lasă în pahar agitînd din cînd în cînd, timp de 1—2 min. Se introduce cu o pipetă, prin suflare, pentru agitare şi omogenizare, 1,50 ml soluţie de $Ce(SO_4)_2$ 0,014 *n* în H_2SO_4 *n*. Din cînd în cînd se agită. La virajul din albastru în roz se opreşte cronometrul, măsurîndu-se timpul de reacţie. Concentraţia se obţine pe baza unui grafic de etalonare stabilit în condiţii identice. Compuşii jenanţi, în concentraţiile în care se află în mod obişnuit în apele naturale, nu deranjează determinarea. O verificare simplă şi comodă se face prin metoda adaosului. La nevoie, eliminarea influenţei substanţelor jenante se face comod prin diluare.

Notă : Volumul de 0,75 ml soluţie de As_2O_3 dat în descrierea metodei nu este decît orientativ. În practică se va pune un volum mai mic sau mai mare, în aşa fel încît, în raport cu conţinutul în iod al NaCl folosită, proba fără iod să dea un timp de reacţie de 5—7 min, astfel 1—2γ I^-/l va da o diferenţă de timp suficient de marcată.

SCURTE REFERATE

G. Roşca şi E. Vasilescu: **O metodă mai precisă de dozare a azotaţilor din ape şi mîluri.** În lucrările efectuate s-a urmărit îmbunătăţirea preciziei metodei utilizate pînă în prezent la dozarea azotaţilor din apa şi mîlul bunurilor piscicole.

Practica aplicată folosea pentru această determinare metoda colorimetrică, utilizînd reacţia dintre oxizii de azot din apă şi o soluţie sulfurică de brucină. Probele de analizat erau pregătite prin distrugerea substanţei organice şi oxidarea sărurilor feroase în săruri ferice, cu ajutorul permanganatului de potasiu în mediu acid.

Dezavantajele constau în aceea că datele nu erau reproductibile în cazul analizelor de apă şi în special la cele de mîluri. De asemenea, reactivul trebuia preparat la fiecare serie de dozări, nepermiţînd păstrarea lui un timp mai îndelungat.

Literatura de specialitate (Deutsches Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim, 1954) recomandă pregătirea probelor de apă pentru analiză prin barbotarea unui curent de aer în apa alcalinizată. În felul acesta se reduce cantitatea de substanţă organică sub limita la care ea împiedică reacţia şi se oxidează sărurile feroase în săruri ferice. Prepararea reactivului se recomandă a fi făcută în acid acetic glacial.

Metoda propusă a fost verificată şi aplicată şi în cazul extractelor apoase de mîl. Atît pregătirea probelor de apă, cît şi a extractelor de mîl, s-a efectuat prin barbotarea unui curent de aer timp de 20 min în proba făcută alcalină. Se obţine astfel scăderea substanţei organice (cînd aceasta nu depăşeşte 120 mg/l $KMnO_4$ cu circa 80%) realizîndu-se şi oxidarea sărurilor feroase.

Prepararea reactivului s-a făcut cu totul diferit de modul indicat pînă acum în literatură. Astfel, în locul unei soluţii sulfurice sau acetice de brucină, s-a utilizat un amestec de 80 ml acid acetic glacial p.a. şi 20 ml acid sulfuric p.a. $d = 1{,}84$ liber de azotaţi, în care s-au dizolvat 5 g de brucină. Se înlătură astfel cristalizarea sau degradarea reactivului, care poate fi păstrat în sticlă brună timp îndelungat (7—8 luni) fără a suferi nicio modificare.

Trasarea curbei de etalonare la fotometrul Pulfrich (fig. 1) s-a efectuat utilizînd filtrul S_{43} cu $\lambda_{max} = 436$ mμ, grosimea stratului de lichid fiind de 0,5 cm.

Pentru a verifica reproductibilitatea datelor, s-au efectuat două serii de determinări pe probe de

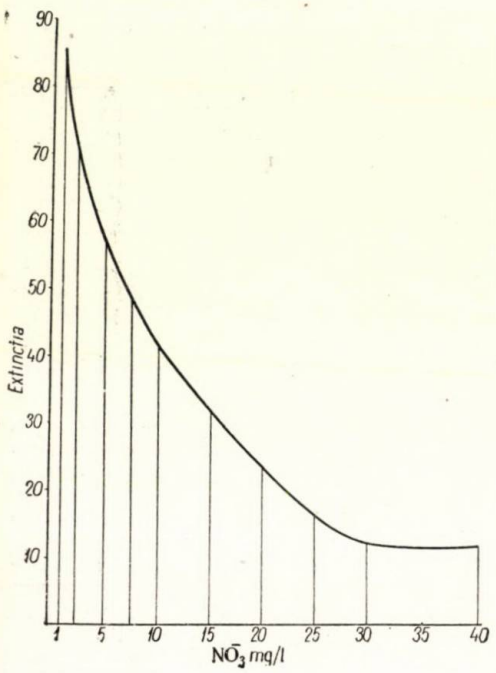


Fig. 1.

apă şi extracte de mîl. Valorile obţinute sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Staţia de colectare a probei	NO_3^- mg/l	
	Seria I-a	Seria a II-a
Ape		
Dunăre Dervent mal sting	11,7	11,5
Dunăre Dervent mijloc suprafaţă	11,1	11,2
Dunăre Dervent mal fund	11,1	11,1
Dunăre Dervent mal drept	8,7	8,7
Nucet canal alimentare	12,9	12,7
Mîluri	NO_3^- mg% g mîl	
Iazul Ştefăneşti	27	27
Iazul Afumaţi II	34,4	34,4
Nucet eleşteul nr. 8 experienţă	1,8	1,8
Nucet eleşteul nr. 14 experienţă	0,75	0,75
Nucet eleşteul nr. 15 experienţă	1,30	1,31
Nucet eleşteul nr. 16 experienţă	4,50	4,70

Metoda are aplicabilitate pentru valori ale azotaţilor cuprinse între 0,75 şi 30 mg/l NO_3^-. Cînd aceştia depăşesc limita superioară, se pot face diluţii.

Din cele expuse reiese că metoda este precisă şi se recomandă a fi aplicată la studierea chimismului apelor şi mîlurilor.

Institutul de Cercetări Piscicole Bucureşti

Fr. Albert, L. Gertler şi G. Nicolau: **Identificarea salolului în acidul salicilic.** În procesul de fabricare al acidului salicilic din fenol şi bioxid de carbon, o parte din acidul salicilic format se poate esterifica cu fenolul încă neintrat în reacţie, pentru a da naştere salicilatului de fenil (salol).

Pentru controlul fabricaţiei acidului salicilic şi pentru controlul procesului de purificare a acestuia, punerea în evidenţă a salolului prezintă un deosebit interes.

Ne-am propus în acest scop să găsim o metodă comodă şi rapidă pentru identificarea cantităţilor mici de salol în acidul salicilic.

În literatură sînt descrise metode pentru identificarea acidului salicilic şi alte metode pentru identificarea salolului. Dintre acestea, ne-am oprit asupra cîtorva reacţii de culoare, pe care le dau atît acidul salicilic, cît şi salolul cu acelaşi reactiv. Asemenea reacţii efectuate separat pentru cele două substanţe sînt descrise de V. Levine, K. Brauer, S. Gugliominetti, H. Ware, L. Ekkert, A. Sagorskih, J. Lijka, A. Sekera şi J. Pokrnys. a.

Pentru identificarea componentelor din amestecul celor două substanţe literatura nu dă indicaţii.

Metodele autorilor amintiţi mai sus s-au aplicat în încercările noastre la amestecuri în care proporţia de salol varia între 0,2 şi 50%.

Prin metodele Ekkert şi Sagorskih s-a putut identifica salolul în acidul salicilic numai dacă proporţia lui în amestec era mai mare de 5%. Celelalte metode nu dau rezultate nici pentru concentraţii mari de salol.

Modificînd metodele Ekkert şi Sagorskih, s-au putut elabora două metode prin care se poate pune în evidenţă salolul, dacă proporţia lui în amestec cu acidul salicilic nu scade sub 0,2%.

Modul de lucru. Metoda I: Într-o eprubetă perfect uscată se introduc 0,1 g din proba de analizat şi 0,1 g cristale de azotit de sodiu. Se adaugă 3 ml acid sulfuric concentrat şi se agită eprubeta. La început se formează o coloraţie galbenă, care după cîteva secunde trece în verde, dacă salolul se găseşte în proporţie de cel puţin 0,5%. La proporţii mai mici de salol (0,2%), coloraţia rămîne galben închis. În aceleaşi condiţii, acidul salicilic pur rămîne incolor; el se colorează în roz numai după agitare timp de o jumătate de oră.

Rezultatele încercărilor sînt date în tabela de mai jos:

Proporţia de salol în amestec	Coloraţia după 10 s
1-50 %	verde închis
0,5 %	verde olive
0,2 %	galben

Metoda a II-a: Într-o eprubetă se introduc 0,1 g din probă şi se adaugă 3 ml dintr-o soluţie de molibdat de amoniu 1% în acid sulfuric concentrat. Se agită eprubeta. În prezenţa salolului apare la început o coloraţie violetă, care trece apoi în verde. În aceleaşi condiţii, acidul salicilic pur dă o coloraţie violet persistentă.

Rezultatele încercărilor sînt date în tabela 1.

Tabela 1

Proporţia salol în amestec. %	Coloraţia	Timpul după care apare coloraţia, h
2,50	verde închis	5 — 10 s
1,00	verde	5 — 10 s
0,50	verde olive	5 min
0,2	albastru cenuşiu	1 min
	verde cenuşiu	5 ore
	verde olive	10 ore

Înlocuind molibdatul cu wolframaţi, rezultatele au fost negative.

În concluzie, se poate spune că identificarea salolului în amestec cu acidul salicilic se poate face comod şi rapid prin cele două metode descrise mai sus dacă proporţia de salol nu scade sub 0,2% în amestec.

Laboratorul de Chimie Organică al Universităţii C. I. Parhon

P. Ştefănescu şi Y. Ştefănescu: **O nouă metodă gravimetrică pentru dozarea plumbului.** Dozarea plumbului a constituit de mult timp o problemă analitică importantă, datorită folosirii acestui element la obţinerea aliajelor uşor fuzibile, în electrotehnică etc. De aceea s-au efectuat numeroase încercări de îmbunătăţire a metodelor analitice existente, precum şi încercări pentru stabilirea unor metode noi.

Majoritatea metodelor clasice pentru dozarea plumbului — deşi în general conduc la rezultate bune — sînt însă dificile în execuţie şi necesită foarte mult timp.

Metode gravimetrice mai importante, cunoscute pînă în prezent, sînt: dozarea sub formă de sulfat, sulfură şi clorură, molibdat şi sub formă de cromat. Ultima metodă dă în general rezultate mari, din cauza adsorbţiei de cromat.

Noua metodă pe care o propunem pentru dozarea gravimetrică a plumbului se bazează pe proprietatea rezorcinei de a da cu unele metale grele precipitate insolubile în apă. Precipitatul format din ionii de plumb cu rezorcina este bine definit şi are formula $C_6H_4O_2Pb$. Ionii de staniu, bismut şi stibiu prezenţi nu împiedică determinarea.

Menţionăm că prin tratarea unei sări de plumb cu rezorcină, în mediu amoniacal, se produce o coloraţie verde a stratului apos de lichid, reacţie propusă de unii autori pentru a fi folosită în chimia analitică calitativă (sensibilitate 30 mg/l).

Modul de lucru. Soluţia care conţine ionii Pb^{2+}, adusă la un volum de 20—30 ml se tratează la rece cu o soluţie amoniacală de rezorcină, picătură cu picătură, pînă ce nu mai precipită; se adaugă apoi un mic exces de 2—3 ml, pentru siguranţă. Se produce un precipitat alb abundent, care se depune în scurt timp. Se lasă cîteva minute în repaos, pînă ce precipitatul se depune şi soluţia de deasupra precipitatului devine limpede şi colorată în albastru deschis.

Cînd soluţia devine perfect limpede, iar precipitatul s-a depus complet, se filtrează la trompă printr-un creuzet filtrant G_4. Se spală precipitatul din creuzet de cîteva ori cu apă distilată şi apoi de 5—6 ori cu alcool, iar la urmă de 4—5 ori cu cîte 2—3 ml eter. Precipitatul se usucă în exicatorul de vid timp de 15 min, la temperatura ambiantă şi se cîntăreşte.

Factorul de transformare este 0,66032.

În tabela 1 sînt arătate rezultatele obţinute în cazul folosirii unei soluţii curate de sare de plumb. Influenţa diverselor elemente care însoţesc în mod curent plumbul în minereuri este redată în tabela 2.

Prepararea soluţiei de rezorcină: se dizolvă 10 g rezorcină în 10 ml soluţie hidroxid de amoniu 20% şi se completează cu apă la 100 ml. Este preferabil ca soluţia să fie proaspătă.

Concluzii. Metoda propusă pentru dozarea gravimetrică a plumbului prin cîntărirea directă a combinaţiei $C_6H_4O_2Pb$, după o prealabilă spălare cu alcool şi eter şi uscare în exicatorul de vid, este o metodă precisă, rapidă şi comodă, deoarece această combinaţie se obţine în stare unitară, este stabilă şi are o greutate moleculară destul de mare.

Această metodă este simplă, uşor de aplicat şi necesită foarte puţin timp de lucru, durata unei determinări fiind de numai 30—45 min.

Rezorcina nu dă precipitate cu stibiul, staniul, bismutul; cu mercurul dă un precipitat alb.

Lucrare efectuată în Laboratorul de Analize Chimice, Institutul „PETROCHIM" — Ploeşti.

Tabela 1

Nr. crt.	$(CH_3COO)_2Pb$ puritate 98,25% g	$Pb(C_6H_4O)_2$, g	Pb calculat %, g	Pb găsit %, g	Diferenţa ± % g
1	0,2682	0,2552	64	63,90	— 0,10
2	0,2354	0,2240	64	64,10	+ 0,10
3	0,3124	0,2973	64	64,00	—
4	0,2008	0,1911	64	63,90	— 0,10
5	0,2653	0,2525	64	63,80	+ 0,20
6	0,2912	0,2588	64	64,10	+ 0,10
7	0,1531	0,1456	64	64,00	—
8	0,1143	0,1087	64	64,00	—
9	0,0698	0,0663	64	64,00	—
10	0,0948	0,0902	64	64 20	+ 0,20
11	0,1827	0,1738	64	64,30	+ 0,30
12	0,1035	0,0984	64	64,00	—

Tabela 2

Nr. crt.	Cationi prezenţi alături de plumb în materialul de analizat	Plumb existent g, %	Plumb găsit g, %	Diferenţa g, ± %
1	Bi	0,1258	0,1257	— 0,10
2	Sn, Bi	0,1326	0,1329	+ 0,22
3	Fe	0,0945	0,0946	+ 0,10
4	Zn, Fi	0,2031	0,2035	+ 0,20
5	Sb	0,1420	0,1418	— 0,13
6	Zn, Sn	0,1639	0,1638	— 0,06
7	Cu	0,0894	0,0893	— 0,11
8	Sn, Bi, Sb	0,2135	0,2137	+ 0,10
9	Bi, Fe	0,4156	0,4152	— 0,10
10	Sb, Zn, Bi	0,3251	0,3257	+ 0,18
11	Fe, Sn	0,1289	0,1288	— 0,10
12	Sn, Bi	0,3651	0,3648	— 0,10

CRONICĂ

AVANSEAZĂ LUCRĂRILE DE CONSTRUCŢII ŞI MONTAJE LA COMBINATUL CHIMIC DIN BORZEŞTI

Lucrările de construcţii şi montaje pe şantierul Combinatului Chimic din Borzeşti se desfăşoară intens, pentru ca în acest an să fie puse în funcţiune nouă secţii productive.

La secţiile de fabricare a Detexan, monoclorbenzenului şi la instalaţia centrală de frig, care le va deservi pe amîndouă, lucrările de montaje sînt terminate în proporţie de 90%. Ambele secţii vor intra în funcţiune în cursul trimestrului al II-lea/1960.

Trimestrul al III-lea/1960 va aduce punerea în funcţiune a secţiilor de: electroliza clorurii de sodiu, evaporarea sodei caustice, lichefierea clorului, fabricarea acidului clorhidric, clorurii de var, hexacloranului şi tricrezilfosfatului.

Construirea halei de electroliză se află în stadiul de finisaj. Pînă acum aici au fost montaţi transformatorii electrici şi redresorii cu vapori de mercur. La una din instalaţiile acestei secţii, şi anume purificarea saramurii, se montează conductele tehnologice şi a început prelucrarea electrozilor de grafit pentru celule. La secţia de evaporare a sodei caustice se montează evaporatoarele de leşie şi circuitele tehnologice, iar la secţia de acid clorhidric este montat întreg utilajul de bază, cum şi 90% din conductele tehnologice.

Montajele instalaţiilor secţiei de hexacloran sînt executate în proporţie de aproape 40%. În acelaşi stadiu se află şi lucrările de montaje la secţia de tricrezilfosfat — plastifiant care se va fabrica pentru prima dată la noi în ţară. De asemenea, la secţiile de fabricare a clorurii de aluminiu şi clorurii de metilen construcţiile s-au executat în proporţie de 35%, iar la secţia de fabricare a granozanului în proporţie de 65%. Montajul instalaţiilor în aceste secţii va începe în semestrul al II-lea/1960.

STICLĂ ORGANICĂ-IMITAŢIE DE SIDEF

Un colectiv de ingineri din sectorul nostru chimic a reuşit să obţină plăci din sticlă organică, care imită sideful.

Sideful artificial se obţine sub formă de plăci, prin amestecarea unui produs indigen cu sticlă organică. Specialiştii au pus la punct procesul tehnologic pentru obţinerea sticlei organice care imită

sideful, urmînd să se treacă la producţia pe scară industrială.

Sideful artificial urmează a fi folosit în special în lucrările de artă şi ornamentări.

BIOSTIMULATORI PENTRU UZ ZOOVETERINAR

La fabrica de antibiotice din Iaşi s-a organizat recent producţia de sortimente pentru uz zootehnic: penicilină, dicilină şi aureociclină furajeră, pe care unităţile agricole le pot solicita în cantităţile dorite.

Noile produse se livrează în pungi de mase plastice, ele sînt uşor transportabile la distanţe mari, fără ca produsul să aibă de suferit în ceea ce priveşte valoarea lui ca biostimulator.

NOI DETERGENŢI PENTRU UZ CASNIC

La uzina petrochimică nr. 2 şi fabrica chimică din Timişoara se vor pune în producţie în cursul trimestrului I/1960 noi tipuri de detergenţi.

Dintre acestea fac parte: „Alba-Super" folosit la spălarea la cald a lenjeriei şi ţesăturilor de bumbac; „Alba-lux" care va servi la spălatul la rece a lenjeriei şi ţesăturilor de lînă, a mătăsii, cum şi a fibrelor sintetice; „Alba-cristal" destinat pentru curăţirea obiectelor metalice şi din ceramică (băi, pardoseli, tacîmuri, veselă) şi „Alba-menajeră" pentru uzul casnic.

A ÎNCEPUT PRODUCŢIA DE FENOTIAZINĂ

Colectivul fabricii Colorom a realizat un nou produs: fenotiazina, obţinut din difenilamină şi sulf printr-o reacţie de condensare în prezenţa iodului catalizator.

Fenotiazina se utilizează la combaterea paraziţilor intestinali la animale şi păsări sub formă de brichete de sare cu fenotiazină.

Aceste brichete se fabrică din sare evaporată cu o granulaţie de la 0—2 mm. O astfel de sare conţine 20% fenotiazină şi este presată în calupuri sub formă de brichete, cu o greutate de 5 kg.

APLICAREA MASELOR PLASTICE ÎN CONSTRUCŢIILE DE LOCUINŢE

Datorită colaborării dintre cercetătorii şi constructorii din sectorul industriei noastre chimice, au fost terminate şi date în folosinţă în oraşul Oneşti opt apartamente în care zugrăvelile, lucrările de vopsitorie şi pardoselile sînt din mase plastice.

După şase luni de la darea în folosinţă, specialiştii care au analizat modul de comportare al materialelor plastice întrebuinţate au făcut o serie de aprecieri pozitive. Ei recomandă pentru viitor: aplicarea în continuare a vopsirii cu materiale plastice pe bază de acetat de polivinil cu răşini romalchid, folosirea experimentală pe suprafeţe mari a pardoselilor din masă de spaclu elastică şi rigidă şi folosirea zugrăvelilor exterioare pe bază de acetat de polivinil şi emulsii de romalchid.

REACTOARE NUCLEARE ÎN U.R.S.S.

În U.R.S.S. se construieşte actualmente o centrală atomică de 400 MW folosind uraniu drept combustibil şi grafit ca moderator. Uraniul folosit este îmbogăţit numai într-o măsură mică. Reactoarele sînt prevăzute cu două circuite de lucru. În primul circuit, căldura generată este preluată de apa fierbinte, sub o presiune de 150—160 at şi transmisă în generatorul de abur apei din cel de-al doilea circuit. Apa se evaporă şi se obţine abur de 100 at care, după ce trece printr-un supraîncălzitor, intră direct în turbină. Un reactor împreună cu un turbogenerator de 100 MW şi cu instalaţiile anexe formează un agregat al centralei atomice. Reactoarele sînt similare celor din prima centrală atomică sovietică, însă sînt mai eficace din punct de vedere tehnic şi economic.

Un reactor de acest fel generează o energie electrică de 100 MW, conţine 90 t uraniu îmbogăţit la 1,3% ^{235}U şi funcţionează timp de 730 zile cu o singură încărcătură. La terminarea perioadei de funcţionare, combustibilul epuizat conţine 132 kg plutoniu sub forma celor doi izotopi cu greutăţi moleculare de 239 şi 241.

Reactorul este aşezat într-un bloc cilindric de grafit, avînd diametrul de 9,6 m şi înălţimea de 9 m. Zona activă are un diametru de 7,2 m şi o înălţime de 6 m şi este învelită într-un reflector de grafit de o grosime de 0,8 m. Reactorul este închis într-un înveliş de oţel.

Reactorul este înzestrat cu 1 134 canale, dintre care 998 sînt prevăzute pentru barele de combustibil atomic, 6 pentru reglare automată, 78 pentru barele de compensare, 16 pentru întreruperea funcţionării reactorului în caz de pericol şi 36 pentru instrumentele de control.

Unele centrale atomice din U.R.S.S. întrebuinţează reactoare apă-apă. Eficacitatea unei centrale de acest gen este de 27,6% la un efect termic de 760 MW.

Zona activă a reactorului are un diametru de circa 3 m şi o înălţime de circa 2,5 m, la o înălţime totală de circa 11,2 m. Barele de combustibil sînt introduse în casete exagonale. Casetele sînt dispuse sub formă de reţele triunghiulare şi fiecare casetă conţine 91 bare de combustibil, avînd fiecare un diametru de 10,2 mm.

Ca material de construcţie pentru casete şi pentru învelişul barelor de combustibil se întrebuinţează un aliaj de zircon-niobiu. Drept combustibil serveşte uraniu îmbogăţit pînă la un conţinut de 1,5% ^{235}U, sub formă de bioxid de uraniu, UO_2. Apa serveşte atît ca moderator, cît şi ca agent de răcire, avînd o presiune de 100 at şi o temperatură de 275°C. Se obţine o cantitate de 27 300 m^3/h abur. Turbinele sînt acţionate cu abur de 32 at.

DOCUMENTARE

În dorinţa de a veni în ajutorul inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi şi institute pentru ridicarea nivelului lor profesional şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicaţiile de specialitate asupra ultimelor noutăţi din domeniul tehnologiei chimice.

Toovarăşii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacţiei, indicînd titlul materialului şi numerele indicative aflate la sfîrşitul lui.

Macromolecule

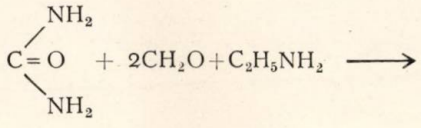
FINISAREA NEŞIFONABILĂ A BUMBACULUI CU DERIVAŢII TETRAHIDRO-TRIAZINONEI

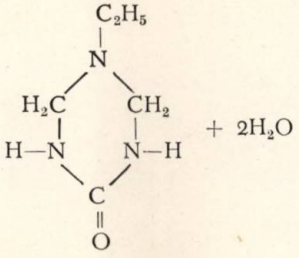
Derivaţii tetrahidro-triazinonei, denumiţi pe scurt „triazone" servesc la finisarea neşifonabilă a ţesăturilor de bumbac, care nu trebuie să fie călcate după spălare. În acest scop sînt folosiţi şi compuşi metilolici ai etilenureei, care însă nu sînt rezistenţi la înălbire cu hipoclorit, respectiv la tratamentul acid, care urmează după înălbire.

Ca derivaţi ai tetrahidro-triazinonei se întrebuinţează la prepararea apreturilor neşifonabile etil-triazonă (conform nomenclaturii oficiale tetrahidro-5-etil-

s-triazin-2-(1H)-onă), dimetilol-hidroxietiltriazonă şi tetrametilol-etilen-bis-triazonă.

Etil triazona se obţine prin condensarea ureei cu două molecule de formaldehidă şi cu etilamină, conform reacţiei :



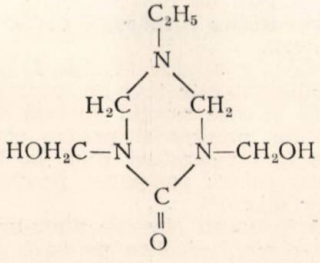


Sînt indicate două metode de condensare. După prima metodă două molecule de formaldehidă, sub formă de soluţie 35—40% se amestecă la 5—15°C cu amina primară anhidră, sau în soluţie apoasă. La acest amestec se adaugă apoi o soluţie apoasă concentrată de uree (un mol) şi după un interval de o oră se încălzeşte timp de două ore pe baia de apă. Triazonul care s-a format se cristalizează după răcire sau se obţine prin evaporare în vid. Reziduul se spală cu acetonă şi se cristalizează din alcool.

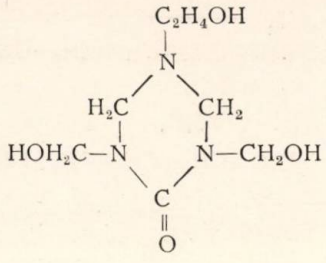
La a doua metodă, ureea se dizolvă în formaldehidă neutralizată şi după o şedere de patru ore la 5—15°C se adaugă amina anhidră sau dizolvată în apă. Apoi soluţia stă la temperatura camerei timp de o oră şi se încălzeşte pe baia de apă timp de două ore. Izolarea are loc ca la prima metodă.

Derivaţii metilolici se obţin prin dizolvarea triazonei în formaldehidă neutralizată (două molecule la un mol triazonă) adăugînd atîta apă cît să se obţină o soluţie de 33,3% din produsul final. Amestecul de reacţie stă peste noapte, înaintea utilizării.

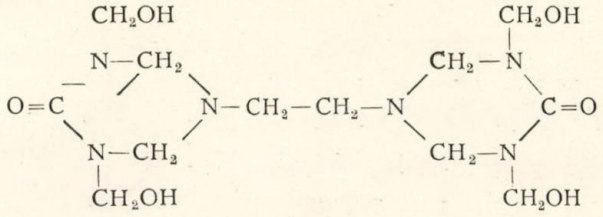
Compuşii metilolici nu se izolează, ci soluţia se diluează la concentraţia dorită pentru utilizare. Compusul dimetilolic al etil-triazonei are următoarea formulă



Randamentele la obţinerea triazonelor sînt destul de slabe, variind între 14 şi 50%. Formulele chimice ale dimetilolhidroxietil-triazonei (I) şi tetrametilol-etilen-bis-triazonei (II) sînt următoarele :



(I)



(II)

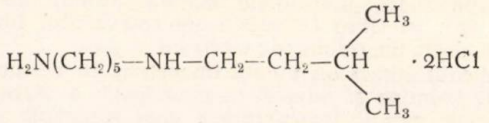
Apretul neşifonabil a fost aplicat prin scufundarea ţesăturii în soluţie, în care s-a adăugat 0,5% azotat de zinc şi 0,05% acid acetic, care servesc drept catalizatori. Uscarea şi policondensarea a avut loc într-un uscător cu aer cald la 140—160°C.

Ţesăturile tratate cu apretele neşifonabile triazonice, care au fost spălate alcalin, în condiţii severe, nu au avut un miros aminic (miros de peşte) la purtare. Ele rezistă bine la acţiunea clorului în cursul înălbirii. Dintre răşinile triazonice, rezultatele cele mai bune au fost obţinute cu produsul de condensare a dimetilol-etiltriazonei.

04-4-010

Biochimie şi medicamente

ISOVERIN Isoverinul este diclorhidratul *N*-izoamilcadaverinei avînd următoarea formulă structurală :



Produsul a fost sintetizat în 1952 de N. A. Serova şi L. M. Utchin, de la institutul VNIHFI, în scopul înlocuirii alcaloidului sferozina, greu de obţinut atît prin extracţie, cît şi pe cale sintetică.

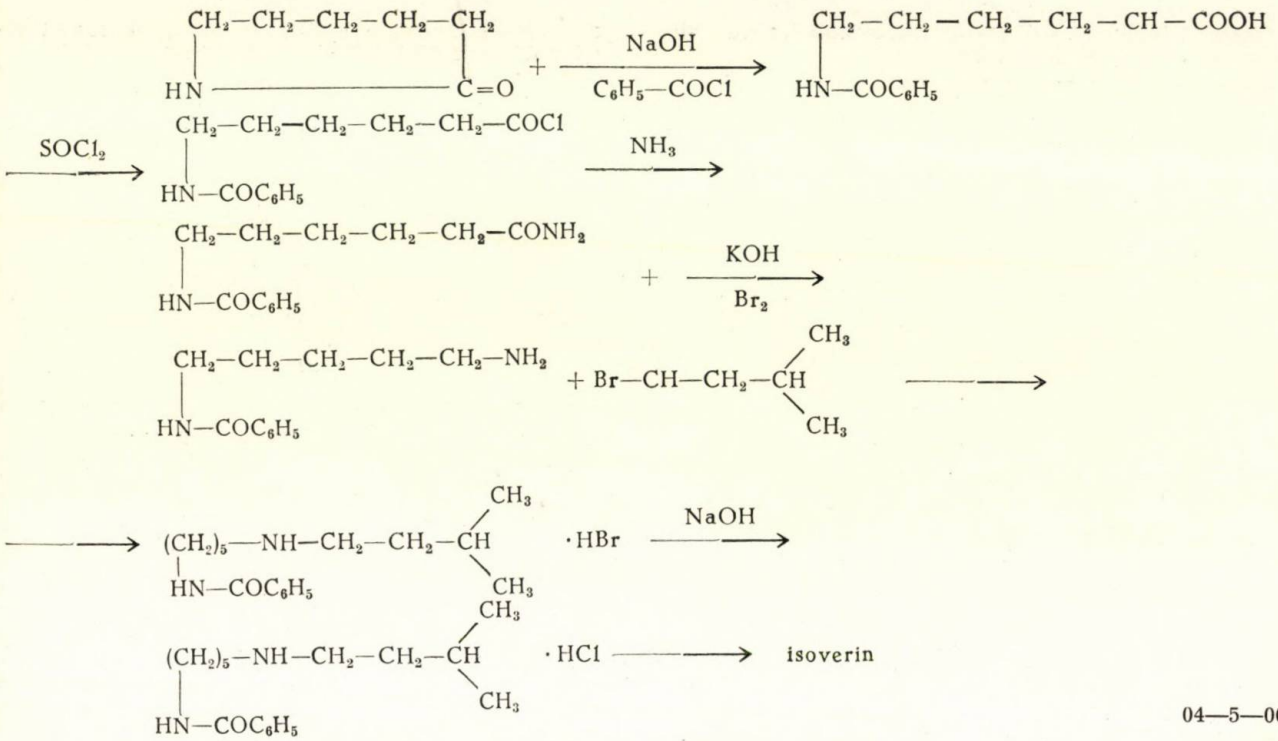
Experimentările clinice au dovedit că produsul posedă o activitate hipotensivă şi gangliolitică, putînd fi utilizat cu succes în ginecologie.

Sinteza isoverinului a fost realizată după următoarea schemă (v. pag. 246).

Caprolactama este transformată prin tratare cu hidroxid de sodiu în acid 6-amino-capronic, care se benzoilează prin metoda Schotten-Baumann.

Acidul 6-benzoilamino-capronic este transformat în clorură acidă, apoi în amidă. Prin degradare Hoffmann se obţine amino-benzoilcadaverina. Aceasta se alchilează cu bromură de isoamil, obţinîndu-se *N*-isoamil-*N'*-benzoilcadaverina. După saponificarea grupei benzoil, se obţine isoverinul.

Produsul este o pulbere cristalină albă, cu p.t.=293—295°C. Este uşor solubil în apă şi alcool ; greu solubil în eter şi acetonă.



04—5—003

Probleme diverse

STUDIUL RADICALILOR LIBERI Aceste cercetări au drept obiectiv adîncirea cunoaşterii structurii electronice fundamentale.

Pentru analizarea acestor radicali se foloseşte tehnica nouă a spectroscopiei de rezonanţă paramagnetică.

Această metodă permite măsurarea nivelului de energie a electronilor radicalilor, prin varierea cîmpului magnetic şi a frecvenţei undelor de excitaţie electromagnetice (unde de Radar).

Radicalii liberi sînt foarte reactivi, pot fi creaţi artificial, dar nu există decît foarte rar în natură. Aproape toate moleculele au un număr de electroni par, în timp ce acelea ale radicalului liber nu conţin decît un număr de electroni impar.

Radicalii liberi au un rol important în nenumărate reacţii chimice şi adesea caracterizează o stare tranzitorie în cursul transformării unei molecule stabile în alta.

Rolul lor este esenţial în sinteza fibrelor sintetice, în combustiunea carburanţilor şi în descompunerea explozibililor.

Deoarece sînt la un nivel de foarte mare energie, s-a întrezărit folosirea lor drept carburanţi pentru viitoarele rachete cosmice.

04-7-001

GENERATOR TERMOELECTRIC Profesorul A. F. Ioffe de la Institutul de semiconductoare din Leningrad, a pus la punct un aparat construit dintr-o lampă de ulei şi un dispozitiv comportînd un sistem de semiconductoare, care permite conversiunea căldurii în electricitate.

Acest generator de 2 W poate furniza un voltaj anodic de 80—90 V şi este utilizat pentru înlocuirea pilelor uscate în aparatele de radio sau drept sursă de lumină pentru regiunile îndepărtate. Aparatul a fost expus la Londra la expoziţia transistorilor.

04-7-002

NOI TIPURI DE ŢEVI PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ În cursul ultimilor ani nomenclatura ţevăriei şi fitingăriei utilizate în industria chimică a fost considerabil mărită. Mai jos vom da o scurtă descriere a cîtorva dintre aceste produse noi.

A început fabricaţia de ţevi metalice, căptuşite cu sticlă cu conţinut de silicat de bor. Datorită fragilităţii şi rezistenţei mici la rupere a sticlei, căptuşeala se supune la tensiune preliminară, obţinîndu-se astfel o rezistenţă mărită la şoc şi la variaţii de temperatură. Diametrul nominal al ţevilor este de 38—300 mm. Ele pot fi prevăzute cu cămaşă pentru circulaţia apei sau aburului.

Ţevile transparente din sticlă cu silicat de bor rezistă la scufundarea alternativă în lichide în stare de fierbere şi în apa rece. Utilizarea ţevilor transparente uşurează controlul fluxului în conducte şi calitatea produselor circulate. De asemenea, din sticlă se confecţionează decantoare şi conducte de scurgere.

Ţevile ceramice pentru conducte lungi se fac cu ţevi ceramice, armate cu fontă, oţel sau fibre de sticlă cu liant (răşină).

Ţevile bimetalice se recomandă pentru schimbătoarele de căldură, în care se află diverse medii corosive. De exemplu, în instalaţiile de răcire se utilizează ţevi bimetalice din cupru şi oţel, şi anume în partea apei de răcire se foloseşte cuprul, iar în partea de amoniac — oţelul. Folosirea unor asemenea ţevi prelungeşte durata de funcţionare a conductei între operaţiile de curăţire şi măreşte coeficientul de transmisie a căldurii.

De asemenea, se produc ţevi de fontă, căptuşite cu răşini epoxidice. Aceste ţevi se recomandă în special pentru medii în care reacţia variază de la cea acidă la cea alcalină, precum şi pentru alcalii de ori ce concentraţie la temperaturi pînă la 100°C. Ele mai pot fi folosite pentru pomparea produselor petroliere şi solvenţilor organici.

Se fabrică furtunuri elastice dintr-un material care constă dintr-o masă plastică pe bază de hidrocarburi fluorurate, întărite cu sîrmă din oţel inoxidabil. Furtunurile se caracterizează printr-o rezistenţă ridicată, flexibilitate, sînt necombustibile şi pot funcţiona la temperatura pînă la 260°C şi presiunea 700 at.

04-7-004

ŞTIRI DIN U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică s-au obţinut importante succese în problema ocrotirii sănătăţii poporului. Astfel mortalitatea generală a scăzut în anii puterii sovietice de peste patru ori iar mortalitatea infantilă de aproape şapte ori. Longevitatea medie a crescut în U.R.S.S. de peste două ori. Numeroase boli infecţioase şi periculoase au fost lichidate complet. Uniunea Sovietică ocupă astăzi primul loc în lume din punct de vedere al numărului de medici (380 000), al celorlalte cadre medicale(1 300 000).

Pentru cercetări în problema sănătăţii sînt angrenaţi astăzi în U.R.S.S. peste 30 000 lucrători ştiinţifici care activează în 273 institute de cercetări ştiinţifice şi în 79 de institute de învăţămînt superior.

În cursul lunii ianuarie C.C. al P.C.U.S. şi Consiliul de Miniştri al U.R.S.S. au luat importante măsuri cu privire la îmbunătăţirea asistenţei medicale şi ocrotirii sănătăţii populaţiei în Uniunea Sovietică. O mare parte din fondurile economisite de pe urma noii reduceri a forţelor armate vor servi la îmbunătăţirea asistenţei medicale a populaţiei. Astfel, în afara investiţiilor prevăzute iniţial în cifrele de control ale planului septenal, se vor acorda suplimentar în perioada 1961—1965 încă 1 800 000 000 ruble pentru construirea instituţiilor pentru ocrotirea sănătăţii, a întreprinderilor industriei medico-farmaceutice şi a instituţiilor de cercetări ştiinţifice.

În ceea ce priveşte cercetarea în problema găsirii unor noi metode de vindecare şi a unor noi medicamente, se prevăd ample măsuri pentru intensificarea acestei activităţi atît în institutele de cercetări ale Academiei U.R.S.S. cît şi în institutele de cercetări departamentale şi de învăţămînt superior.

Producţia de medicamente şi de aparate tehnice medicale va spori pînă în anul 1965 de 3,5 ori în comparaţie cu anul 1959. În ceea ce priveşte dinamica producţiei de antibiotice în perioada 1960—1965, aceasta se prezintă astfel:

Producţia de penicilină va spori de 4,8 ori, cea de streptomicină de 5,5 ori, cea de cloromicetină de 7 ori, iar cea de tetracicline de 13 ori. De asemenea se va organiza producerea unor noi antibiotice de mare eficacitate, cum este colimicina, micerina şi altele.

Producţia de vitamine şi de preparate hormonale va cunoaşte de asemenea indici importanţi de creştere, trecîndu-se la o largă vitaminizare a produselor alimentare de larg consum ca : făina, zahărul, grăsimile etc.

De asemenea se va dezvolta producţia de medicamente de sinteză ; astfel producţia de analgin va creşte de trei ori, cea de cofeină de şapte ori, cea de novocaină de 3,3 ori iar cea de sulfodimezină de 5,6 ori.

În paralel cu creşterea producţiei de medicamente se prevede lărgirea de 6 pînă la 13 ori a producţiei de aparate medicale, care permit aplicarea realizărilor radioelectronicii şi fizicii nucleare în combaterea, prevenirea sau depistarea unor boli.

Se prevede, de asemenea, elaborarea şi aplicarea unor măsuri deosebite pentru lichidarea poliomielitei şi a altori boli infecţioase.

În ceea ce priveşte maladiile cardiovasculare, gripa, anghina, pojarul, hepatita epidemică, infecţiile intestinale etc., institutelor de cercetări ştiinţifice le revin sarcini însemnate pentru găsirea unor metode şi procedee de tratament eficace şi de profilaxie.

Un loc important în tematica institutelor de cercetări ştiinţifice din U.R.S.S. îl ocupă problema cancerului, pentru care acestea trebuie să se preocupe de descoperirea cauzelor îmbolnăvirilor, de elaborarea măsurilor corespunzătoare pentru prevenire şi vindecare efectivă.

De asemenea institutele de cercetări ştiinţifice trebuie să se preocupe de problemele prevenirii îmbolnăvirilor profesionale ale noilor ramuri industriale create în ultimul timp sau a celor ce se vor crea în viitor.

★

Oamenii de ştiinţă sovietici au pus la punct un nou procedeu termochimic pentru obţinerea metalelor alcaline în stare foarte pură. Procedeul constă în reducerea clorurilor alcaline în prezenţa varului, a unei fluoruri şi a ferosiliciului la presiuni de sub 0,5 mm Hg şi la temperaturi variind între 430 şi 450°C pentru sodiu şi între 480 şi 510°C pentru potasiu. Randamentul în metal alcalin este de circa 60%.

* * *

Evoluţia producţiei mondiale a unor minerale

În tabela de mai jos se indică dinamica producţiei mondiale a unor minerale mai importante, în mii tone.

Mineralul	Media producţiei pe anii 1949—1953	1954	1955	1956	1957	1958
Azbest	1 310	1 520	1 765	1 790	1 875	1 830
Barită	1 700	2 100	2 450	2 800	3 200	2 300
Magnezită	3 500	4 100	4 200	4 900	5 000	5 400
Mică	110	130	145	140	145	145
Fosfaţi	24 700	30 500	30 650	34 400	33 100	35 400
Săruri de potasiu (K_2O)	5 300	6 600	7 300	7 600	7 900	8 000
Pirite	12 940	15 300	16 800	18 000	18 100	17 900
Sare	53 500	60 500	64 600	68 150	71 000	73 400
Sulf nativ	5 807	6 401	7 112	8 128	7 417	6 604
Talc	1 410	1 470	1 630	1 750	1 840	1 810

Evoluția producției mondiale a unor metale neferoase

În tabela de mai jos se indică dinamica producției mondiale de metale neferoase, în perioada 1949—1958, în mii tone.

Metalul	Media producției în anii 1949–1958	1954	1955	1956	1957	1958
Aluminiu	1 831	2 808	3 141	3 372	3 381	3 530
Cupru	2 730	2 980	3 290	3 630	3 670	3 570
Plumb	1 720	2 010	2 030	2 180	2 280	2 250
Magneziu	91	118	120	128	140	
Zinc	2 120	2 450	2 690	2 830	2 930	2 730
Beriliu	6,2	7	8	11,7	10,8	
Bismut	1,9	1,7	2	2,6	2,5	2,2
Cadmiu	6,1	7,3	8,375	9,125	9,56	8,99
Seleniu	0,498	0,636	0,736	0,872	0,880	0,739
Telur	0,065	0,0 8	0,087	0,109	0,130	0,097
Staniu	185,5	199,85	201,4	203,5	198,0	162,3
Litiu	25,56	93,225	85,974	104,689	110,568	87,860
Stronțiu	—	4,228	7,377	15,894	11,8	11,9

* * *

NOI ÎNGRĂȘĂMINTE AZOTOASE

Pentru a realiza un îngrășământ azotos cît mai economic s-au efectuat numeroase cercetări în vederea eliminării unor faze de fabricație costisitoare. Astfel eliminarea fazei de concentrare a soluțiilor de uree pentru a putea obține un produs solid nu numai că duce la o economie importantă de energie, dar împiedică și posibilitatea de descompunere a ureei în timpul concentrării. În acest sens, recent s-a elaborat un proces tehnologic pentru fabricarea unui îngrășământ complex uree-sulfat de amoniu, care conține 26,8% azot și care se depozitează și se manipulează cu multă ușurință.

Procesul constă din amestecarea unui acid sulfuric de 70% cu o soluție de uree de 40% în proporție de 7,14 părți acid sulfuric la 4,78 părți uree, cu introducerea simultană de amoniac în cantitate corespunzătoare neutralizării acidului sulfuric. În timpul procesului presiunea în instalații se menține la 500 mm Hg, iar temperatura între 80° și 100°C pentru a preveni descompunerea ureei. Căldura de neutralizare rezultată la formarea sulfatului de amoniu elimină sub formă de vapori întreaga cantitate de apă existentă în masa de reacție.

Procedeul descris permite numeroase variante ale căror avantaje sînt determinate de condițiile locale de fabricație. Astfel o parte din amoniacul necesar neutralizării acidului sulfuric poate fi introdus în reacție o dată cu ureea în soluție, fie ca atare, fie sub formă de carbamat de amoniu. Cantitatea suplimentară de amoniac necesară neutralizării acidului sulfuric poate fi introdusă de asemenea sub mai multe variante : ca amoniac anhidru sau diluat cu azot ori cu aer.

Procesul poate avea loc la presiune normală sau la presiune redusă și în funcție de aceasta se stabilesc și condițiile de temperatură necesare eliminării apei introdusă cu reactanții precum și ale celei rezultate din reacția de neutralizare.

Procedeul descris se aplică industrial în instalații continue sau discontinue, îngrășământul rezultat fiind foarte stabil și activ.

★

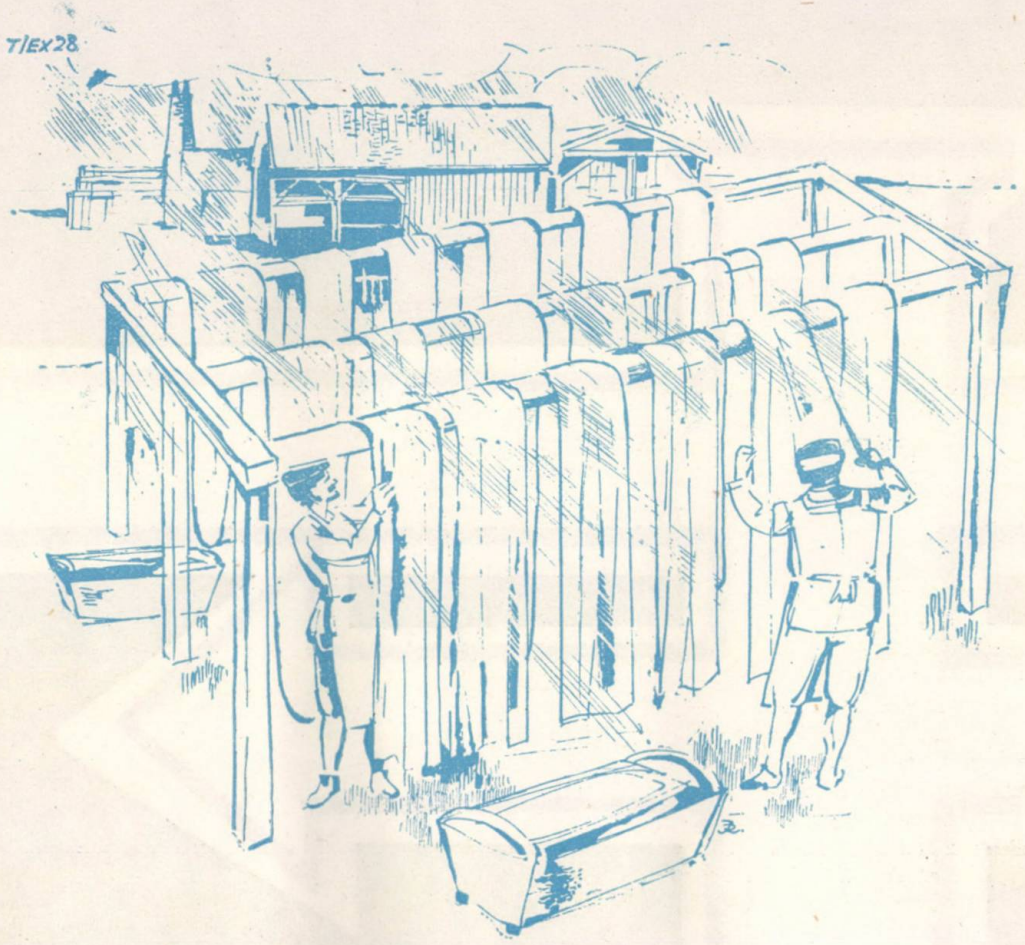
Importanța humusului în fertilitatea solului fiind un factor bine determinat, în ultimul timp s-a pus problema obținerii în condiții economice a unui humus artificial care să fie adăugat în acele soluri în care acesta lipsește ; cercetări efectuate recent au dus la posibilitatea obținerii unui humus artificial prin oxidarea cărbunilor în pat fluidizat cu ajutorul unui curent de aer la 200°C, urmată de tratarea masei rezultate cu o soluție de amoniac la presiune și temperatură normală. Azotul fixat conținut în produsul finit în aceste condiții este între 6 și 9%, în timp ce, dacă amonizarea este făcută la presiuni și temperaturi ridicate, conținutul în azot fixat crește pînă la 18%.

Un alt procedeu pentru obținerea humusului amonizat constă în oxidarea și amonizarea simultană a cărbunilor în strat fluidizat la 300°C, cu ajutorul unui amestec de aer și amoniac. În aceste condiții se obține un produs cu un conținut în azot de 18—22%.

* * *

O NOUĂ FIBRĂ SINTETICĂ

Prin policondensarea nona-metilendiaminei cu uree se obține o fibră sintetică cu proprietăți foarte interesante pentru industria textilă. În viitor noua fibră va constitui un concurent important actualelor fibre nylon.



In spălătorii şi vopsitorii

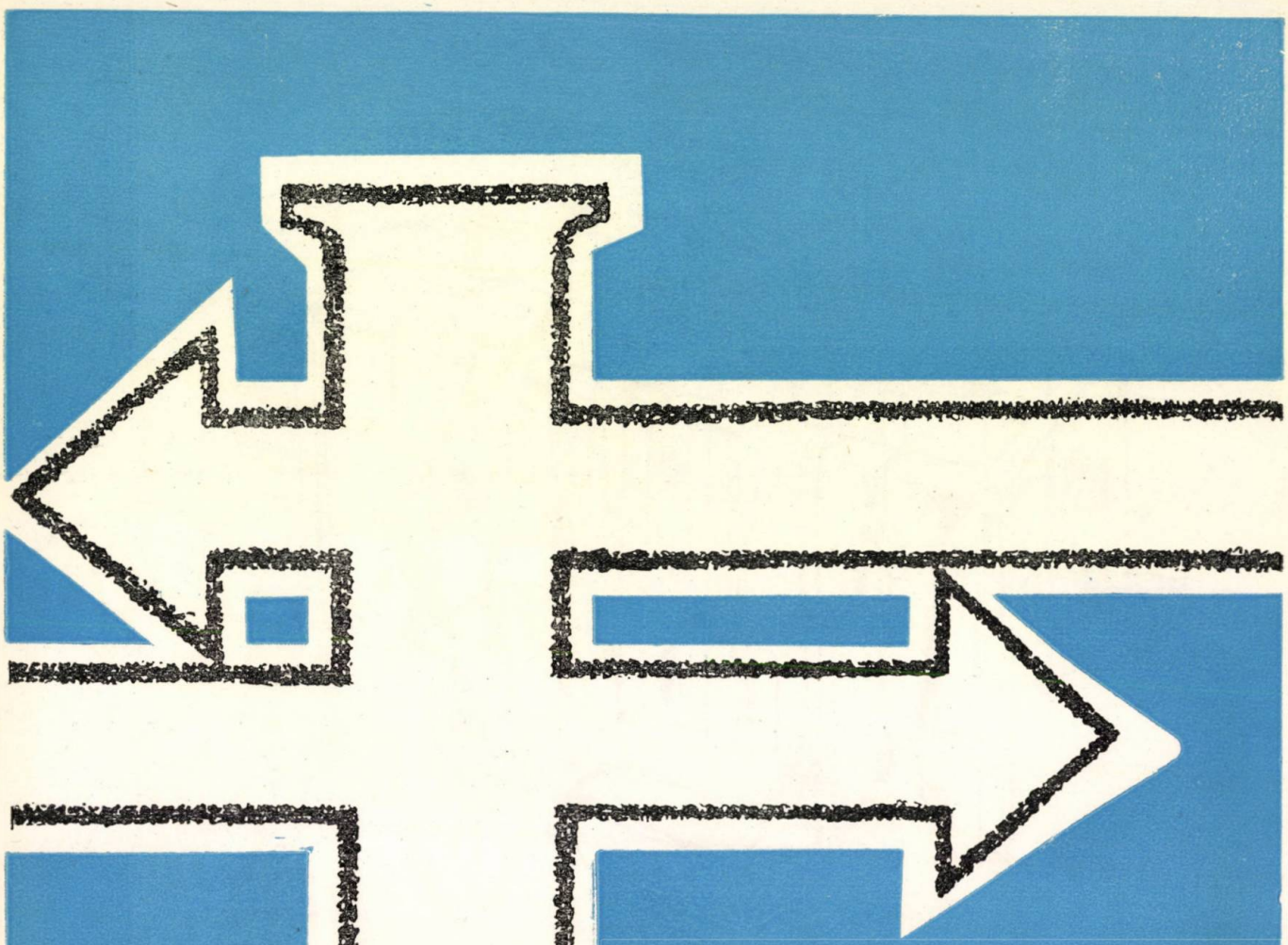
influenţa agenţilor atmosferici încetinea uscarea. Astăzi, aparatele moderne execută rapid şi omogen aceste operaţii, permiţînd şi obţinerea temperaturilor necesare pentru finisare.

Hidrofobizarea cu IMPERMIN AC
Neşifonabilizarea cu NEUPERM KN
şi apretarea rezistentă la
spălare cu NEUPERM AP

dau rezultate optime. Pentru toate scopurile de finisare, specialistul utilizează de preferinţă produsele

FETTCHEMIE
Textilhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT / DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA — CEHOSLOVACIA

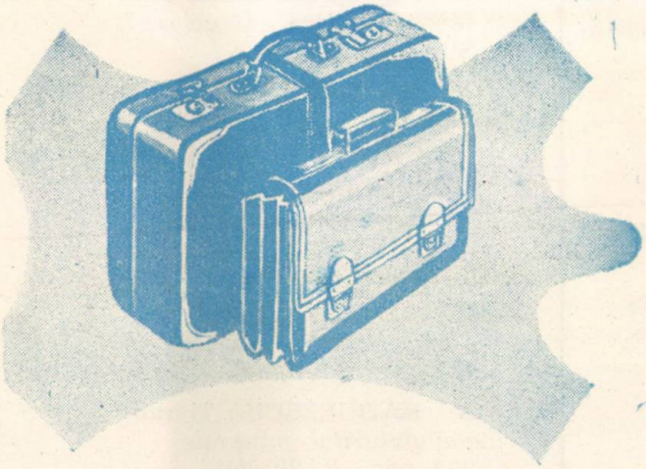
CHEMAPOL

Astăzi sîntem mai aproape de ţel

În era tehnicii, călătoriile care durau înainte zile întregi, durează numai cîteva ore. Bagajul a devenit mai uşor, mai elegant şi mai puţin voluminos. Şi în acest domeniu, chimia se menţine în pas cu vremea, elaborînd pentru tratamentul pielii produse speciale, ca

Skytan şi Falipol

care permit obţinerea tuturor efectelor dorite.



Pentru o fabricaţie tehnică raţională se racomandă în mod special produsele

FETTCHEMIE

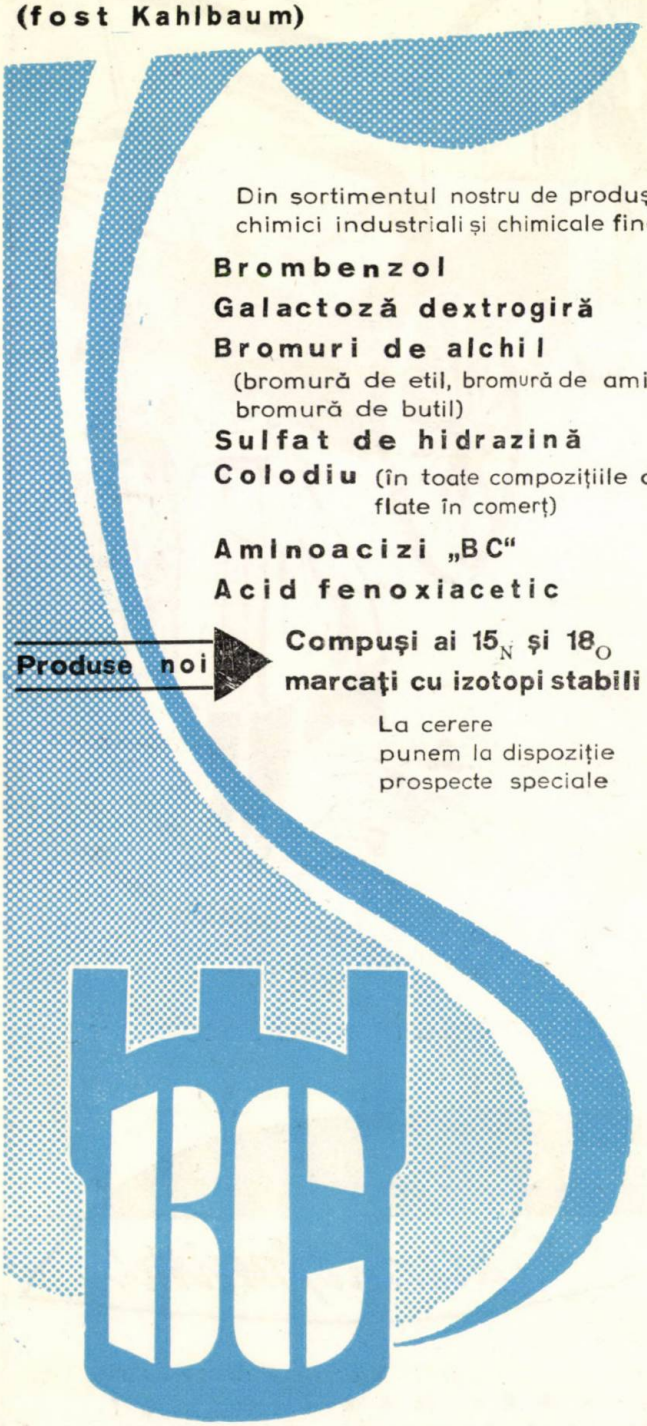
Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

CHIMICALE DE LABORATOR ŞI REACTIVI

(fost Kahlbaum)



Din sortimentul nostru de produşi chimici industriali şi chimicale fine

Brombenzol

Galactoză dextrogiră

Bromuri de alchil
(bromură de etil, bromură de amil, bromură de butil)

Sulfat de hidrazină

Colodiu (în toate compoziţiile aflate în comerţ)

Aminoacizi „BC"

Acid fenoxiacetic

Produse noi → **Compuşi ai 15_N şi 18_O marcaţi cu izotopi stabili**

La cerere punem la dispoziţie prospecte speciale

VEB BERLIN—CHEMIE

BERLIN—ADLERSHOF

(fost VEB Schering Adlershof)

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

EDITURA TEHNICĂ

Cărţi apărute

K. WINNACKER şi E. WEINGAERTNER: *Tehnologia chimică generală*

Traducere din l. germană
Vol. I : 578 pag. 34,40 lei (vezi în special cap. Procedee de cracare, din secţiunea Extracţia şi prelucrarea ţiţeiului, precum şi secţiunile : Dizolvanţi selectivi, Carburanţi sintetici, Sinteza metanolului).

Vol. II : 505 pag. 30,40 lei (vezi în special secţiunile : Combinaţii alifatice şi produşi intermediari alifatici, Sinteza Fischer-Tropsch).

Vol. III : 683 pag. 41,50 lei (vezi în special secţiunile : Produşi intermediari aromatici, Coloranţi organici).

Vol. IV : 664 pag. 38 lei (vezi în special secţiunile : Mase plastice, Cauciucul, Siliconii, Lacuri).

N. VASILACHE : *Pregătirea ţiţeiului pentru prelucrare* 192 pag. 4,50 lei.

E. L. HOLLAND-MERTEN : *Tehnica vidului* Traducere din l. germană 800 pag. 49,80 lei.

Colectiv R. MIHAIL : *Prelucrarea materialelor plastice* 460 pag., 13,40 lei.

G. A. RĂDULESCU : *Tehnologia uleiurilor minerale* 392 pag., 23,20 lei.

T. SĂNDULESCU : *Benzine şi uleiuri auto—folosirea lor raţională,* 108 pag., 2,65 lei.

I. M. HAIS, K. MACEK: *Cromatografia pe hîrtie.* Trad. limba cehă, nivel superior, 828 pag. 37,60 lei.

Cărţi în curs de apariţie

B. I. BODNARENKO : *Instalaţii de cracare catalitică* Traducere din limba rusă.

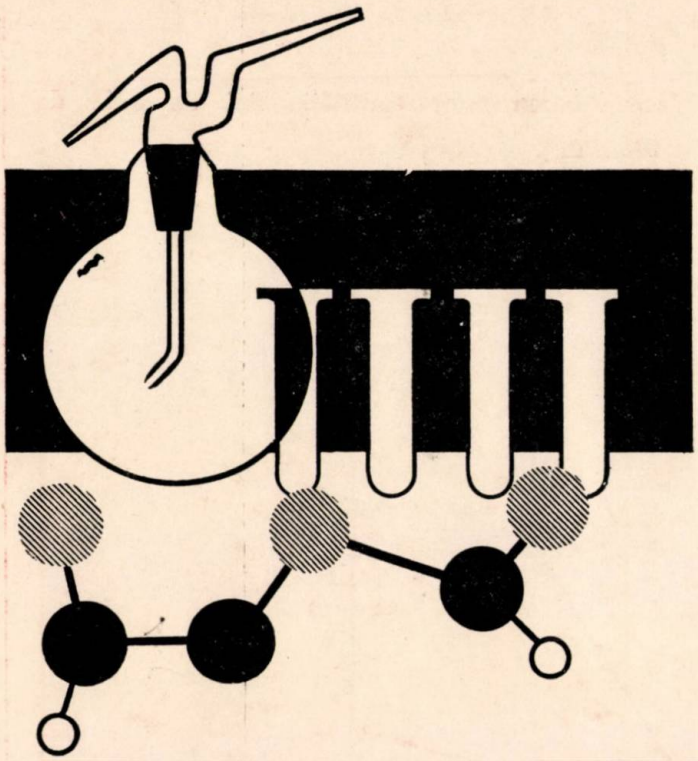
A. P. RUŢKOV : *Chimia coloidală* Traducere din limba rusă.

I. I. JUKELSON : *Tehnologia sintezei organice de bază* Traducere din limba rusă

* * * : *Indreptarul tehnicianului chimist.*

DEUTSCHE INDUSTRIE - MESSE HANNOVER

TÎRGUL INDUSTRIAL GERMAN DIN HANOVRA



24 Aprilie — 3 Mai 1960

ÎN HALA LĂRGITA 6 SE EXPUN OFERTE INTERNAŢIONALE IMPORTANTE DIN DOMENIUL CHIMIEI ŞI MASELOR PLASTICE

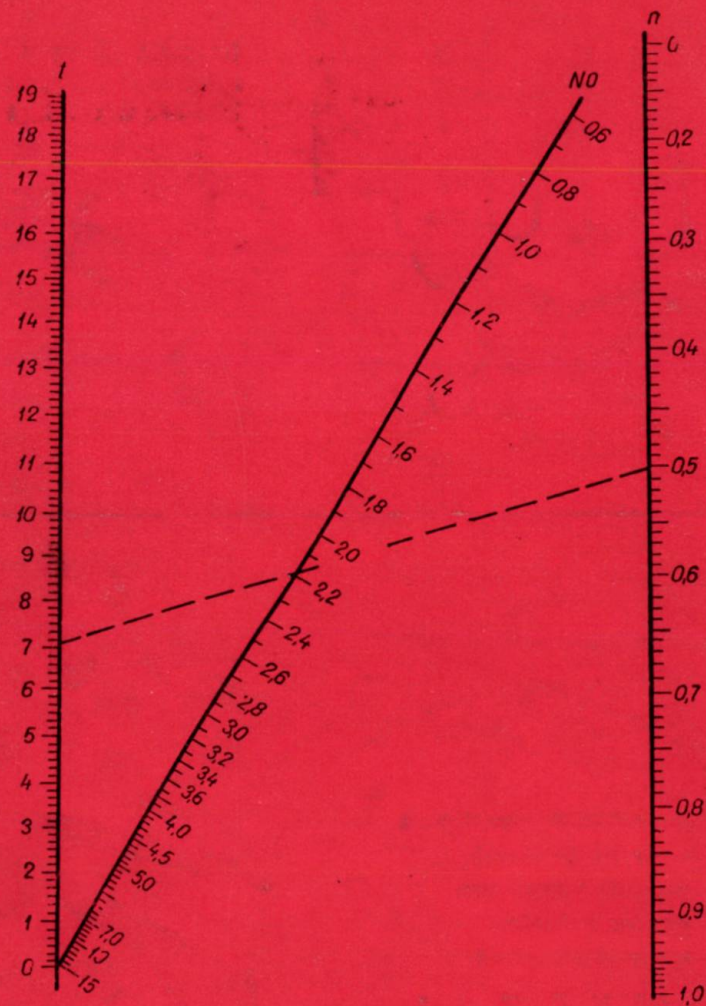
Füllstoffgesellschaft

WESSELING BEZ. KÖLN · WESTDEUTSCHLAND

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia : Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria : Calea Victoriei nr. 118, Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A. S. I. T. din întreaga ţară, precum şi prin resposabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A. S. I. T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

Nomograma lui V. A. Stepanov pentru determinarea unor cantităţi mici de oxid de azot din gaze (pentru concentraţia în NO<10 ml/m³).

Exemplu :



$t = 7$ ore
$n = 0{,}5$ cm³ soluţie standard
NO = 2,2 ml/m³

n = ml soluţie standard de azotit (0,3 g $NaNO_2$/l) ; NO = cantitatea de oxid de azot în l/m³ ;
t = timpul trecerii amestecului de gaz şi oxigen în ore, considerînd că prin aparat trec 40 l/h amestec gazos cu un vas de oxidare de 10 l.

C. 581 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — Bucureşti

Lei 5

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

R

REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 5 p. 249 - 308, București, mai, 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 5, mai 1960

CUPRINS

Pag.

I. Niederkorn, Unele considerații termodinamice asupra reducerii tetraclorurii de titan 249–254

G. Ioanid și V. Novac, Folosirea izotopilor radioactivi în industria chimică 255—261

C. Chiotan, Prepararea izotopilor radioactivi în R.P.R. 261–266

S. Ionescu, Aplicarea izotopilor radioactivi în cercetarea chimică . . 266—270

A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș, A. Stoian și V. Dumitrescu, Radiațiile ionizante, inițiator al reacției de oxidare a parafinei . . 270—275

B. Hlevca, F. Dragnea și M. Dinescu, Copolimerizarea prin grefare sub acțiunea radiațiilor ionizante 276

P. Adrian, D. Arizan și A. Constantinide, Sinteze de medicamente cu atomi marcați . . . . . 276—282

Fl. Bunuș, G. Ioanid și M. Popescu, Măsurători cu izotopi radioactivi în industria chimică 283–287

LABORATOR

P. Bebeșel și I. Sîrbu, Titrări radiometrice utilizînd izotopul radioactiv ^{110}Ag 288–291

I. Dema, I. Găinar și T. Născuțiu, Folosirea hexamminei de cobalt marcată cu ^{60}Co pentru determinarea radiometrică a unor elemente, I. Dozarea beriliului și bismutului 291–293

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

V. Pribnow și M. Alexandrescu, Efectele chimice ale ultrasunetului 293—296

SCURTE COMUNICĂRI

E. Ruckenstein și I. Teoreanu, Fluidizarea cvasi-omogenă 296

M. Sterescu, V. Topa, S. Arizan, S. Iacobescu și Z. Teodorescu, Identificarea și dozarea spectrofotometrică a 6-cloro-7-sulfamido-3, 4-dihidro-1, 2, 4-benzotiodiazin-1, 1-dioxidului (hidroclorotiazid, hidrodiuril) 296–297

S. Arizan și M. Sterescu, O nouă metodă de dozare a 4-cloro-6-aminobenzen-1,3-disulfonamidei (disulfonamida metacloranilinei) . . . 297–298

R. Vasiliev și Gr. Anastasescu, Dozarea complexometrică a arseniaților 298

Lupu Alexandru și M. Coman, Polimerizarea acetaldehidei pe oxid de toriu și silice-alumină 298–299

DIN ACTIVITATEA ASIT 299–302

DOCUMENTARE . . . . . 303—304

INDICI TEHNICO-ECONOMICI . . . . . 305—306

RECENZII 307

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan,** redactor responsabil, ing. **Edith Beral,** prof dr. ing. **E. Bratu,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian,** conf. **I. Drimuș,** Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu,** ing. **R. Mihail,** Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu,** Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu,** prof. dr. ing. **Cr. Simionescu,** membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin,** prof. dr. ing. **M. Zapan.**

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

И. Нидеркорн, Некоторые соображения о термодинамике восстановления четыреххлористого титана . . . . . 249—254
Г. Иоанид, В. Новак, Использование радиоактивных изотопов в химической промышленности . . . . . 255—261
К. Киотан, Производство радиоактивных изотопов в РНР. . . . . 261—266
С. Ионеску, Применение радиоактивных изотопов в химических исследованиях . . . . . 266—270
А. Дрэгуц, Г. Иоанид, И. Дримуш, А. Стоян, В. Думитреску, Ионизирующие излучения, как инициатор реакции окисления парафина . . . . . 270—275
Б. Хлевка, Ф. Драгня, М. Динеску, Смешанная сополимеризация при воздействии ионизирующих излучений 276
П. Адриан, Д. Аризан, А. Константиниди, Синтез лекарственных веществ меченными атомами . . . . . 276—282
Ф. Бунуш, Г. Иоанид, М. Попеску, Измерения радиоактивными изотопами в химической промышленности . . . . . 283—287

ЛАБОРАТОРИЯ

П. Бебешел и И. Сырбу, Радиометрические титрования с применением радиоактивного изотопа 110 Ag . . . . . 288—291
И. Дема, И. Гэинар, Т. Нэскуциу, Применение гексамина кобальта меченного 60Co для радиометрического определения ряда элементов I. Определение бериллия и висмута 291—293

СПРАВОЧНИК МОЛОДОГО ИНЖЕНЕРА

В. Прибнов, М. Александреску, Химический эффект ультразвука . . . . . 293—296

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. Рукенштейн, И. Теоряну, Квази-гомогенная флюидизация 296
М. Стереску, В. Топа, С. Аризан, С. Якобеску и З. Теодореску, Спектрофотометрическое определение 6-хлоро—7-сульфонамидо—3,4—дигидро — 1, 2,4—бензотио-диазин—1,1-двуокиси (гидрохлоротиазид, гидродиурил) . . . . . 296—297
С. Аризан и М. Стереску, Новый метод определения 4—хлоро—6—амино—бензол-1,3—дисульфонамида (дисульфонамид метахлоранилина) . . . . . 297—298
Р. Васильев и Г. Анастасеску, Комплексометрическое определение арсенитов . . . 298
Лупу Александру и М. Коман, Полимеризация ацетальдегида на катализаторах окиси торич и окиси кремния — окисиалюминия . . . . . 298—299

ИЗ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ АСИТ . . . . . 299—302
ДОКУМЕНТАЦИЯ . . . . . 303—304
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ . . . . . 305—306
РЕЦЕНЗИИ 307

И. Нидеркорн: НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ О ТЕРМОДИНАМИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА.

Показан термодинамический анализ оценки возможности проведения химических реакций в системе $TiCl_4$, Ti, Na и NaCl, соответственно $TiCl_4$, Ti, Mg и $MgCl_2$ Получены уравнения изменения термодинамического потенциала и констант равновесия в зависимости от температуры в пределах от 0 до 1675 К. Расчеты проведены на основе новей ших калориметрических измерений.

Д.К. 546.824 : 66.094.24

Rev. Chim. 11, 5, p. 249

С. Ионеску: ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ.

Освещается вопрос применения радиоактивных изотопов в аналитической химии, причем дается краткое описание основных радиометрических методов. Далее отмечается значение применения углерода—14 в органической химии.

Д.К. 539.14 : 543/545 : 547

Rev. Chim. 11, 5, p. 266

А. Дрэгуц, Г. Иоанид, И. Дримуш, А. Стоян, В. Думитреску: ИОНИЗИРУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ КАК ИНИЦИАТОР РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПАРАФИНА.

Описывается опытная установка предварительного облучения парафина, при помощи мощных источников излучения (продуктов расщепления атомного реактора), даются результаты последующего окисления предварительно облученного парафина, указаны условия работы используемого источника, а также данные по определению поглощенной энергии при проведенных опытах.

Д.К. 539.164.166 : 665.412 : 66.094.37

Rev. Chim. 11, 5, p. 270

Д. Адриан, Д. Аризан, А. Константиниди: СИНТЕЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С МЕЧЕННЫМИ АТОМАМИ.

В экспериментальной части статьи освещены: а) синтез радиопротектора бромгидрата изотиурон бромида, меченного ^{35}S и сравнительные результаты распределения в организме крые подвергнутых и неподвергнутых гамма-облучению; б) биосинтез пенициллина меченного ^{35}S, полученного путем обмена веществ ^{35}S хлоргидрата цистеина введенным в среду культуры.

Д.К. 539.14 : 546.22 : 547.496.3 : 615.779.992

Rev. Chim. 11, 5, p. 276

Ф. Бунуш, Г. Иоанид, М. Попеску: ИЗМЕРЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫМИ ИЗОТОПАМИ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.

На заводе суперфорсфатных удобрений, на глиноземной фабрике применяющей способ боксит-известняк, на производстве полихловинила и хромпика проведены работы с использованием радиоактивных изотопов в целях определения и улучшения ряда технологических параметров.

Сконструирован ряд приборов применяемых в промышленности для скоростного радиометрического определения: калия в рудах; уровня жидкостей в емкостях под давлением; соотношения C/H в жидких углеводородах.

Д.К. 545.86 : 661.632.2 : 669.712 : 678.743

Rev. Chim. 11, 5, p. 283

П. Бебешел и И. Сырбу: РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА ^{110}Ag.

В статье дается расширенная область применения радиоизотопа ^{110}Ag для радиометрического титрования анионов: CN^-, $(COO)_2^{2-}$ IO^-, катиона Pb^{2+} и сульфонамидов.

Д.К. 545.86. : 546.57 : 546.817 : 547.269.352.1

Rev. Chim. 11, 5, p. 288

И. Дема, И. Гэинар, Т. Нэскуциу: ПРИМЕНЕНИЕ ГЕКСАМИНА КОБАЛЬТА МЕЧЕННОГО ^{60}Co ДЛЯ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЯДА ЭЛЕМЕНТОВ. I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ И ВИСМУТА.

Предлагаются радиометрические методы определения микродоз бериллия (0,5—0,005 мг) и висмута (0,5—0,01 мг) посредством гексамина кобальта, меченного ^{60}Co. Методы отличаются высокой чувствительностью и точностью.

Д.К. 545.86 : 546.45 : 546.73 546.87

Rev. Chim. 11, 5, p. 290—291

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I. Niederkorn, Einige thermodynamische Betrachtungen über die Reduktion von Titantetrachlorid . . . . . 249—254
G. Ioanid und V. Novac, Die Anwendung der Radioisotopen in der chemischen Industrie . . . . . 255 - 261
C. Chiotan, Die Herstellung von Radioisotopen in der R.V.R. . . . . 261 - 266
S. Ionescu, Die Anwendung der Radioisotopen in der chemischen Forschung . 266 - 270
A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș, A. Stoian und V. Dumitrescu, Die ionisierenden Strahlungen als Initiatoren der Paraffinoxydation . . . 270 - 275
B. Hlevca, F. Dragnea und M. Dinescu, Die Pfropfkopolymeristerung unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlungen 276
P. Adrian, D. Arizan und A. Constantinide, Arzneimittelsynthesen mit markierten Atomen . . . . . 276 - 282
Fl. Bunuș, G. Ioanid und M. Popescu, Messungen mit Radioisotopen in der chemischen Industrie . . . . . 283 - 287

LABORATORIUM

P. Bebeștel und I. Sîrbu, Radiometrische Titration mit dem Radioisotop ^{110}Ag. 288 - 291
I. Dema, I. Găinar und T. Născuțu, Die Anwendung von mit ^{60}Co markiertem Cobalthexamun für die radiometrische Bestimmung einiger Elemente. I. Die Bestimmung von Beryllium und Wismut . . . . . 291 - 293

DER BERUFSFÜHRER DES JUNGEN INGENIEUREN

V. Pribnov und M. Alexandrescu, Die chemischen Wirkungen des Ultraschalls. 293 - 296

KURZREFERATE

E. Ruckenstein und I. Teoreanu, Das quasi-homogene Fliessbettverfahren. 296
M. Sterescu, V. Topa, S. Arizan, S. Iacobescu und Z. Teodorescu, Der Nachweis und die spektrophotometrische Bestimmung des 6-Chloro-7-sulphonamido-3,4-dihydro-1,2,4-benzothiodiazin-1,1-dioxyds (Hydrochlorothiazid, Hydrodiuryl) . . . . . 296 - 297
S. Arizan und M. Sterescu, Eine neue Bestimmungsmethode für das 4-Chloro-6-aminobenzol-1,3-disulphonamid (Das Disulphonamid des *m*-Chloranilins) . . 297 - 298
R. Vasiliev und Gr. Anastasescu, Die komplexometrische Bestimmung der Arsenate 298
Al. Lupu und M. Coman, Die Polymerisierung von Acetaldehyd auf Thoriumoxyd- und Kieselsäure-Tonerdekatalysatoren . . . . . 298 - 299

AUS DER ASIT-TÄTIGKEIT . . . . . 299 - 302
DOKUMENTIERUNG . . . . . 303 - 304
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN . . . . . 305 - 306
REZENSIONEN 307

I. Niederkorn: *Einige thermodynamische Betrachtungen über die Reduktion von Titantetrachlorid.*

Es wurde ein thermodynamisches Studium über die Wahrscheinlichkeit der chemischen Reaktionskinetik im Sistem $TiCl_4$-Ti-Na-NaCl, bzw. $TiCl_4$-Ti-Mg-$MgCl_2$ unternommen. Der Verfasser errecnnete die Gleichungen für das thermodynamische Potential und die Gleichgewichtskonstanten im Temperaturbereich zwischen 0 und 1 075°K. Die Berechnung wurde auf Grund der neuesten kalorimetrischen Bestimmungen durchgeführt.

D.K. 546.824:66.094.24
Rev. Chim. 11, 5, p. 249

S. Ionescu: *Die Anwendung der Radioisotopen in der chemischen Forschung.*

Es wird ein Überblick der Anwendung von Radioisotopen in der analytischen Chemie, sowie eine kurze Beschreibung der spezifischen radiometrischen Methoden gegeben. Es wird die Bedeutung der Anwendung von ^{14}C in der organischen Chemie hervorgehoben.

D.K. 539.14:543/545:547
Rev. Chim. 11. 5, p. 266

A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș, A. Stoian und V. Dumitrescu: *Die ionisierenden Strahlungen als Initiator der Paraffinoxydation.*

Der Artikel befasst sich mit der Beschreibung einer Versuchsanlage für die Vorbestrahlung von Paraffin mit Ergebnissen der weiteren Oxydation des vorbestrahlten Paraffins, den Arbeitsbedingungen der Strahlungsquelle und gibt Angaben über die Bestimmung der absorbierten Energie während der obengenannten Versuche.

D.K. 539.164/166:665.412:66.094.37
Rev. Chim. 11, 5, p. 270

P. Adrian, D. Arizan und A. Constantinide: *Die Synthese von Arzneimitteln mit markierten Atomen.*

Im Versuchsteil wird: *a*) die Synthese des Radioprotektors des mit ^{35}S markierten Bromhydrates des Izothiuronbromids und die Vergleichsergebnisse der Verteilung im Organismus von -bestrahlten und unbestrahlten Ratten und *b*) die Biosynthese von mit ^{35}S-markiertem Pennicyllin, die durch Metabolisierung des im Kulturmedium enthaltenen ^{35}S-Cistein-chlorhydrates, erzeugt wurde, beschrieben.

D.K. 539.14:546.22:547.496.3:615.779.932
Rev. Chim. 11, 5, p. 276

Fl. Bunuș, G. Ioanid und M. Popescu: *Messungen mit Radioisotopen in der chemischen Industrie.*

Es wurden Arbeiten mit Radioisotopen zwecks Bestimmung und Verbesserung einiger Fabrikationsparameter in einer Superphosphatanlage, sowie in einem Tonerdewerk (Bauxit-Kalkprozess), einem PVC- und Bichromatwerk vorgenommen. Es wurden Apparate für die radiometrische Schnellbestimmung von Kalium in Erzen. Bestimmung des Flüssigkeitsstandes in Druckgefässen und Bestimmung des C/H-Verhältnisses in flüssigen Kohlenwasserstoffen ausgearbeitet.

D.K. 545.86:661.632.2:669.712:678.743
Rev. Chim. 11, 5, p. 283

P. Bebeșel und I. Sîrbu: *Radiometrische Titrationen mit dem Radioisotopen ^{110}Ag.*

Der Artikel enthält eine Entwicklungsarbeit betreffs der Anwendung von ^{110}Ag zur radiometrischen Bestimmung folgender Anionen: CN-, $(COO)_2^{2-}$, IO-, des Kationen Pb^{2+} und der Sulphonamiden.

D.K. 545.86:546.57:546.817:547.269.352.1
Rev. Chim. 11, 5, p. 288

I. Dema, I. Găinar und T. Născuțiu: *Die Anwendung von mit ^{60}Co markertem Cobalthexamin für die radiometrische Bestimmung einiger Elemente. I. Die Bestimmung von Beryllium und Wismut.*

Es wurde eine radiometrische Methode für die Bestimmung von Mikromengen Beryllium (0,5—0,005 mg) und Wismut (0,5—0,01 mg) mit Hilfe von mit ^{60}Co markiertem Cobalt hexamin vorgeschlagen.

Die Methoden zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit und Präzision aus.

D.K. 545.86:546.45:546.73:546.87
Rev. Chim. 11, 5, p. 291

SOMMAIRE

Pag.

I. Niederkorn, Quelques considérations thermodynamiques concernant la reduction du tetrachlorure de titane . . . . . 249—254
G. Ioanid et V. Novac, Utilisation des radioisotopes dans l'industrie chimique . 255—261
C. Chiotan, La synthèse des isotopes radioactifs dans la R.P.R. . . . 261—266
S. Ionescu, Application des isotopes radioactifs dans les recherches chimiques . 266—270
A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș, A. Stoian et V. Dumitrescu, Les radiations ionisantes comme initiateur de la reaction d'oxydation de la paraffine. 270—275
B. Hlevca, F. Dragnea et M. Dinescu, Copolymérisation par greffage en utilisant l'action des radiations ionsantes 276
P. Adrian, D. Arizan et A. Constantinide, La synthèse des médicaments à l'aide des atomes marqués . . . . . 276—282
Fl. Bunuș, G. Ioanid et M. Popescu, Mesures effectuées dans l'industrie chimique à l'aide des isotopes radioactifs . . . . . 283—287

LABORATOIRE

P. Bebeșel et I. Sîrbu, Titrations radiométriques à l'aide du radioisotope ^{110}Ag. 288—291
I. Dema, I. Găinar et T. Născuțiu, L'utilisation de la hexamine de cobalt marquée à l'aide du ^{60}Co pour le dosage radiométrique de certains éléments. I. Le dosage du béryllium et du bismuth . . . . . 291—293

GUIDE DU JEUNE INGENIEUR

V. Pribnov et M. Alexandrescu. Les effects chimiques de l'ultrason . 293—296

COMPTES-RENDUS

E. Ruckenstein et I. Teoreanu, La fluidisation quasi-homogène . . 296
M. Sterescu, V. Topa, S. Arizan, S. Iacobescu et Z. Teodorescu, Identification et dosage spectrophotométrique du 6-chloro-7-sulphonamido-3,4-dihydro--1,2,4-benzotiodiazin-1,1-dioxyde (hydrochlorothiazide, hydrodiuryle . 296—297
S. Arizan et M. Sterescu, Nouvelle méthode de dosage de la 4-chloro-6-aminobenzène-1,3-disulphonamide (disulphonamide de la métachloraniline) . 297—298
R. Vasiliev et Gr. Anastasescu, Dosage complexométrique des arsèniates. 298
Al. Lupu et M. Coman, La polymérisation de l'acétaldehyde sur catalyseurs d'oxyde de thorium et silice-alumine . . . . . 298—299

DE L'ACTIVITE DE L'ASIT . . . . . 299—302
DOCUMENTATION . . . . . 303—304
INDEXES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES . . . . . 305—306
RECENSIONS 307

I. Niederkorn: *Quelques considérations thermodynamiques concernant la réduction du $TiCl_4$*

On présente l'analyse thermodynamique effectuée afin de pouvoir apprécier la réalisation des reactions chimiques dans les systèmes : $TiCl_4$-Ti-Na-NaCl et $TiCl_4$-Ti-Mg-$MgCl_2$. On obtient les écuations concernant la variation du potentiel thermodynamique et des constantes d'équilibre par rapport à la température, entre zéro et 1 075°K. Les calculs s'effectuent tenant compte des determinations calorimétriques les plus recentes.

C.D. 546.824:66.094.24

Rev. Chim. 11, 5, p. 249

S. Ionescu: *Application des isotopes radioactifs dans les recherches chimiques.*

On analyse l'application des isotopes radioactifs, premièrement dans la chimie analytique en décrivant sommairement les méthodes spécifiques radiométriques. On mentionne l'application du ^{14}C dans la chimie organique.

C.D. 539.14:543/545:547

Rev. Chim. 11, 5, p. 266

A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimus, A. Stoian et V. Dumitrescu: *Les radiations ionisantes, comme initiateur de la réaction d'oxydation de la paraffine.*

L'ouvrage comprend la description de l'installation experimentelle de pré-iradiation de la paraffine, avec des sources intenses de radiation (produits de fission du reacteur nucléaire), les résultats concernant l'oxydation ultérieure de la paraffine pré-iradiée, les conditions de travail de la source de rayons utilisée, ainsi que des données concernant le dosage de l'energie absorbée au cours des expériences effectuées.

C.D. 539.164/166:6665.412:66.094.37

Rev. Chim. 11, 5, p. 270

P. Adrian, D. Arizan et A. Constantinide, *Synthèse de médicaments à l'aide des atomes marqués.*

Dans la partie expérimentale de l'ouvrage on présente : a) la synthèse du radioprotecteur du bromure de isothiurone bromhydrate marqué ^{35}S ainsi que les résultats comparatifs de la distribution dans l'organisme des rats iradiés à l'aide des rayons gamma et non-iradiés ; *b)* la biosynthèse de la pénicilline marqués ^{35}S obtenue par métabolisation du chlorhydrate de cistéine – ^{35}S inclus dans le milieu de culture.

C.D. 539.14;546,22:547.496.3;615.779.932

Rev. Chim. 11, 5, p. 276

Fl. Bunuș, G. Ioanid et M. Popescu, *Calculs effectués dans l'industrie chimique à l'aide des atomes marqués.*

On a exécuté des recherches en utilisant des isotopes radioactifs ayant pour but d'établir et d'améliorer certains paramètres technologiques, et notamment dans une usine de superhoshates, dans une fabrique d'alumine par le procédé bauxite-calcaire, pour le chlorure de polyvinyle et le biochromate.

On a construit ensuite un appareil pour le dosage rapide radiométrique du potasse dans les minérais ; pour les niveaux des liquides dans les récipients sous pression ; pour le rapport C/H dans les hydrocarbures liquides.

C.D. 545.86:661.632.2:669.712:678.743

Rev. Chim. 11, 5, p. 283

P. Bebeșel et I. Sîrbu: *Titrations radiométriques à l'aide du radioisotope ^{110}Ag.*

Dans cet article on a élargi le domaine des applications de l'isotope ^{110}Ag dans les titrations radiométriques pour le dosage des anions : CN^-, $(COOO)_2^{2-}$, IO^- du cation Pb^{2-} ainsi que des sulphonamides.

C. D. 545.86:546.57:546.817:547.269.352.1

Rev. Chim. 11, 5, p. 288

I. Dema, I. Găinar et T. Născuțiu: *L'utilisation de la hexamine de cobalt marquée à l'aide du ^{60}Co pour le dosage radiométrique de certains éléments. I. Le dosage du béryllium et du bismuth.*

On propose des méthodes radiométriques pour le dosage des microquantites de beryllium (0,5—0,005 mg) et de bismuth (0,5—0,01 mg) à l'aide de la hexamine de cobalt marquée au ^{60}Co.

Ces méthodes se caractérisent par une grande sensibilité et une grande précision.

C.D. 545.86:546.45:546.73:546.87.

Rev. Chim. 11, 5, p. 291

CONTENTS

Pag.

I. Niederkorn, Some thermodynamic considerations on the reduction of titanium tetrachloride 249–254
G. Ioanid and V. Novac, The utilisation of radioisotopes in the chemical industry 255–261
C. Chiotan, The synthesis of radioisotopes in the R.P.R. 261–266
S. Ionescu, The utilisation of the radioisotopes in the chemical research . . 266–270
A. Drăguț G. Ioanid, I. Drimuș, A. Stoian and V. Dumitrescu, The ionising radiations as initiating agents of the paraffine oxydation reaction. 270–275
B. Hlevca, F. Dragnea and M. Dinescu, Copolymerisation by grafting under the action of ionising radiations 276
P. Adrian, D. Arizan and A. Constantinide, The synthesis of pharmaceuticals with tracer elements 276–282
Fl. Bunuș, G. Ioanid and M. Popescu, Measuremen's with radioisotopes in the chemical industry 283–287

LABORATORY

P. Bebeșel and I. Sîrbu, Radiometric titrations with the radioisotope ^{110}Ag . 288–291
I. Dema, I. Găinar and T. Născuțiu, The use of „traced" cobalt hexamine (with ^{60}Co) for the radiometric determination of some elements. I. The determinatior of beryllium and bismuth 291–295

THE YOUNG ENGINEER'S GUIDE

V. Pribnov and M. Alexandrescu, The chemical effects of the ultrasonic waves 293–296

BRIEF REPORTS

E. Ruckenstein and I. Teoreanu, The quasi-homogenous fluidisation . 296
M. Sterescu, V. Topa, S. Arizan, S. Iacobescu and Z. Teodorescu, The identification and spectrophotometric determination of 6-chloro-7-sulphonamudo-3,4-dihydro-1,2,4-benzothiazin-1,1-dioxide (hydrochlorothiazide, hydrodiuryl). 296–297
S. Arizan and M. Sterescu, A new determination method for the 4-chloro-6-aminobenzol-1,3-disulphonamide (the disulphonamide of the *m*-chloraniline) . 297–298
R. Vasiliev and Gr. Anastasescu, The complexometric determination of the arsenates 298
Al. Lupu and M. Coman, The polymerisation of acetaldehyde on thorium oxide and silica-alumina catalysts 298–299

FROM THE ASIT-ACTIVITY 299–302
DOCUMENTATION 303–304
TECHNICAL-ECONOMIC INDEXES 305–306
REVIEWS 307

I. Niederkorn: *Some thermodynamic considerations on the reduction of titanium tetrachloride.*

A thermodynamic analysis on the probability of the chemical reactions kinetics in the system $TiCl_4$–Ti–Na–NaCl and $TiCl_4$–Ti–Mg–$MgCl_2$ is given. The author obtained the equations for the thermodynamic potential and equilibrium constants variation in dependence of the temperature (range betwen 0 and 1 075°K,. The calculus was carried out on the basis of the most recent calorimetric determinations.

D.C. 546.824:66.094.24

Rev. Chim. 11, 5, p. 249

S. Ionescu: *The utilisation of the radioisotopes in the chemical research.*

The author reviewed the application of radioisotopes in the analytical chemistry, as well as the specific radiometrical methods and outlined the importance of the use of ^{14}C in the organic chemistry.

D.C. 539.14:543/545:547

Rev. Chim. 11, 5, p. 266

A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș, A. Stoian and V. Dumitrescu: *The ionising radiations as initiating agent in the paraffine oxydation reaction.*

The article describes a pilot plant for the preliminary iradiation of paraffine with high energy radiation sources (fissionable products from the nuclear reactor), the results obtained by the further oxydation of preiradiated paraffine, the operating conditions of the source, as well as data on the determination of the absorbed energy in these experiences.

D.C. 539.164/.166:665.412:66.094.37

Rev. Chim. 11, 5, p. 270

P. Adrian, D. Arizan und A. Constantinide: *The synthesis of pharmaceuticals with tracer elements.*

In the experimental part, the article presents: *a)* the synthesis of the radioprotector of the bromhydrate of izothiuronium bromide tracered with ^{35}S and the comparative results of the distribution in the organism of γ –iradiated and non iradiated rats; *b)* the biosynthesis of ^{35}S–tracered penicylline, obtained by metabolization of ^{35}S–cisteine chlorhydrate, included in the culture medium.

D.C. 539.14:546.22:547.496.3:615.779.932

Rev. Chim. 11, 5, p. 276

Fl. Bunuș, G. Ioanid and M. Popescu: *Measurements with radioisotopes in the chemical industry.*

The authors carried out operations with radioisotopes involving the determination and improvement of some fabrication parameters at a superphosphate plant, an alumina plant (bauxite-lime process), a PVC and a bichromate plant.

Some apparatus were builded for the rapid radiometric determination of potassium in rocks, of the liquid level in pressure vessels, of the C/H ratio in liquid hydrocarbons.

D.C. 545.86:661.632.2:669.712:678.743

Rev. Chim. 11, 5, p. 283

P. Bebeșel and I. Sîrbu: *Radiometric titrations with the radioisotope ^{110}Ag.*

The present article presents an extention of the use of ^{110}Ag by carrying out radiometric determination methods for the following anions: CN^- $(OOO)^{2-}$ IO^- the cation Pb^{2+} and the sulphonamides.

D.C. 545.86:546.57:546.817:547.269.352.1

Rev. Chim. 11, 5, p. 288

I. Dema, I. Găinar and T. Născuțiu: *The use of „traced' cobalt hexamine (with ^{60}Co) for the radiometric determination of some elements. I. The determination of beryllium and bismuth.*

The authors proposed a radiometrical method for the determination of microamounts of beryllium (0,5–0,005 mg) and bismuth (0,5—0,01 mg) by using the ^{60}Co traced cobalt hexamine.

The methods are extremely sensible and precise.

D.C. 545.86:546.45:546.73:546.87

Rev. Chim. 5, p. 291

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 5 Mai 1960

UNELE CONSIDERAŢII TERMODINAMICE ASUPRA REDUCERII $TiCl_4$

Ing. I. Niederkorn
Candidat în ştiinţe tehnice

Importanţa titanului creşte în tehnica modernă cu fiecare an şi producţia titanului a luat avînt fără precedent. Dacă în anul 1948, producţia mondială a titanului era numai de 2 t, în zilele noastre este de zeci de mii de tone şi cerinţele din acest metal cresc necontenit.

Calculele termodinamice efectuate şi publicate în literatura străină se bazează, total sau parţial, pe date termodinamice învechite [1, 2], care nu epuizează suficient analiza reacţiilor posibile în sistemul $TiCl_4$ $TiCl_3$, $TiCl_2$, Ti, metalul reducător şi clorurile metalului reducător.

Folosind rezultatele cele mai recente ale determinărilor calorimetrice s-au efectuat calcule termodinamice pentru evaluarea posibilităţilor de decurgere a reacţiilor la reducerea tetraclorurii de titan cu sodiu şi magneziu, căutînd o explicaţie teoretică a randamentului şi a condiţiilor de lucru la obţinerea titanului.

Bazele teoretice

În analiza termodinamică efectuată ne-am bazat pe principiul potrivit căruia condiţia probabilităţii decurgerii reacţiilor chimice este egală cu valoarea negativă a energiei libere la o temperatură dată. Verosimilitatea reacţiei chimice este cu atît mai mare, cu cît este mai negativă (sau mai puţin pozitivă) valoarea energiei libere.

Variaţiile energiei libere ale reacţiilor chimice studiate în funcţie de temperatură au fost calculate după ecuaţia cunoscută a lui van't-Hoff :

$$\Delta F_T = \Delta H_T - \Delta S_T\, T \qquad (1)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p\, dT \qquad (2)$$

şi

$$\Delta S_T = \Delta S_0 + \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T}\, dT \qquad (3)$$

ΔH_0 şi ΔS_0 sînt sumele entalpiilor, respectiv ale entropiilor componenţilor la temperatura 0^0K. Aceste valori nu sînt riguros exacte, deoarece se presupune că expresia variaţiei căldurii specifice cu temperatura este variabilă între 0^0K şi T^0K lucru care este numai aproximativ exact. Se ştie că determinările coeficienţilor ecuaţiilor ce reprezintă variaţia căldurii specifice cu temperatura, nu s-au efectuat niciodată de la 0^0K la T^0K ci de obicei la temperaturi mult mai ridicate şi s-a presupus că ecuaţia obţinută este valabilă şi la 0^0K.

Erorile de calcul obţinute influenţează însă în mică măsură rezultatul final (ΔF), aşa că ecuaţiile variaţiilor căldurilor specifice cu temperatura pot fi extrapolate şi pentru temperaturi joase fără a se comite erori apreciabile.

Valorile lui ΔH_0 şi ΔS_0 se calculează de obicei din valorile standard respective (luat la 298^8K) după ecuaţiile următoare :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p\, dT \qquad (4)$$

şi

$$\Delta S_0 = \Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT \qquad (5)$$

ΔH_{298} reprezintă valoarea standard a entalpiei reacţiei, valoarea obţinută ca diferenţă dintre sumele entalpiilor standard ale componenţilor finali luaţi în proporţii stoechiometrice şi sumele entalpiilor standard ale componenţilor iniţiali luaţi în proporţie stoechiometrică.

ΔS_{298} reprezintă valoarea standard a entropiei reacţiei, valoare calculată în mod analog cu entalpia standard a reacţiei.

ΔC_p reprezintă căldura specifică a reacţiei exprimată ca funcţie a temperaturii absolute calculată în mod analog cu ΔH_{298} şi ΔS_{298}.

Ecuația finală de calcul se prezintă :

$$\Delta F_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT - S_0 T - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (6)$$

Transformările de fază ale componenților s-au luat în considerație după regulile generale, așa cum sînt arătate în exemplul de calcul.

Pe baza valorilor variațiilor energiilor libere, au fost calculate valorile constantelor de echilibru ale reacțiilor din ecuația :

$$-\Delta F = RT \ln K_p \quad (7)$$

Între 0^0K și 1 250^0K au fost studiate următoarele reacții chimice :

$TiCl_4 + 4\,Na = Ti + 4\,NaCl$ (I)
$TiCl_4 + Na = TiCl_3 + NaCl$ (II)
$TiCl_4 + 2\,Na = TiCl_2 + 2NaCl$ (III)
$TiCl_2 + 2\,Na = Ti + 2NaCl$ (IV)
$TiCl_4 + 1/3Ti = 4/3\,TiCl_3$ (V)
$TiCl_4 + Ti = 2\,TiCl_2$ (VI)
$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl$ (VII)

Valorile termodinamice

Entalpia. În tabela 1 sînt grupate valorile entalpiei standard ale clorurilor de titan. În paranteză sînt indicate izvoarele de literatură.

Tabela 1

ENTALPIA STANDARD A CLORURILOR DE TITAN

$TiCl_2$ $-\Delta H_{298}$ kcal/mol	$TiCl_3$ $-\Delta H_{298}$ kcal/mol	$TiCl_4$ $-\Delta H_{298}$ kcal/mol
122,9 [3]	170,0 [3]	190,3 [8]
123,7 [4]	170,0 [5]	192,7 [9]
118,3 [5]	137,2 [4]	179,3 [1]
100,0 [6]	161,3 [7]	186,0 [1]
	148,0 [6]	

În calcule s-au acceptat valorile pentru ΔH_{298} indicate de Belov și Scliarenko în cazul $TiCl_2$ și $TiCl_3$ 123,0 respectiv 170,0 kcal/mol, ca fiind valorile cele mai recente și sigure. Valoarea $-\Delta H_{298}$ = 190.3 kcal/mol pentru $TiCl_4$ este cea mai recentă fiind verificată de cîteva ori.

În calculele termodinamice de reducere a $TiCl_4$ cu diferite metale, au fost folosite valori mai mici decît 190,3 pentru entalpia standard a $TiCl_4$. Determinările respective au fost bazate pe date puțin sigure și pe următoarea schemă. :

$TiCl_4 + 2H_2O\ aq = TiO_{2(rutil)} + 4HCl\ aq - 53{,}6$ kcal (VIII)
$Ti + O_2 = TiO_{2(rutil)} - 218{,}7$ kcal (IX)
$2H_2 + 2Cl_2 + aq = 4HCl \cdot aq - 156{,}4$ kcal (X)
$2H_2 + O_2 = 2H_2O - 136{,}9$ kcal (XI)
$Ti + 2Cl_2 = TiCl_4 - 185$ kcal (XII)

Determinarea căldurii de hidroliză a $TiCl_4$ a fost făcută încă de Thomson în 1870. În timpul încercărilor, s-a constatat că TiO_2 rămînea în parte în soluție, în parte se separă ca gel conținînd apă. Nu s-a luat în considerație efectul termic al precipitării complete a TiO_2 și căldura de transformare TiO_2 (amorf) → TiO_2 (rutil). Pînă în prezent, entalpia $TiCl_4$ n-a putut să fie determinată pe baza hidrolizei $TiCl_4$, din cauza stării nedeterminate a TiO_2, care se formează prin hidroliză.

Valoarea de 190,3 kcal/mol s-a determinat de Gross, Hayman și Levi pe baza următoarelor reacții :

Ti (solid) + Cl_2 (lichid, exces) → $TiCl_4$ (lichid, dizolvat în clor).

Cl_2 (lichid) + $TiCl_4$ (lichid) → $TiCl_4$ (lichid, dizolvat în clor).

Entropia. Valorile entropiilor clorurilor de titan sînt arătate în tabela 2.

Tabela 2

ENTROPIA CLORURILOR DE TITAN

$TiCl_2$ S_{298} cal/mol °C	$TiCl_3$ S_{298} cal/mol °C	$TiCl_3$ S_{298} cal/mol °C
22,6 [4]	30,5[7]	60,3 [3]
29,0 [6]	32,2[11]	84,1 [10]
23,8 [3]	39,0[6[	
	30,6[3]	

După calculele lui Belov și Scliarenko, valorile cele mai probabile ale S_{298} pentru $TiCl_2$ sînt între 23,4—24,1 cal/mol°C, iar pentru $TiCl_3$ 29,7—31,5 cal/mol°C. După indicațiile lor s-au folosit valorile S_{298} = 23,8 cal/mol°C și S_{298} = 30,6 cal/mol°C pentru $TiCl_2$ respectiv $TiCl_3$. În legătură cu entropia $TiCl_4$ sînt mai puține divergențe. Determinările lui Hawkins și Carpenter [10] n-au primit pînă acum nici o confirmare, așa că vom calcula cu S_{289} = 60,3 cal/mol°C.

Călduri specifice

Înafara datelor lui Belov și Scliarenko nu s-au găsit în literatură date asupra căldurii specifice molare a clorurilor inferioare de titan. Căldura specifică molară calculată de acești autori pentru $TiCl_2$ între 298—1273°K este $C_p \simeq 16{,}34 + 3{,}28\ T.\ 10^{-3}$. Pentru $TiCl_3$ la temperatura 298—723°K, $C_p \simeq 19{,}52 + 10{,}2\ T.\ 10^{-3}$.

Calcule

În tabela 3 sînt grupate datele termodinamice folosite în calculele efectuate.

Ca exemplu se va calcula cu datele din tabela 3 ecuația energiei libere pentru următoarea reacție :

$$TiCl_{4(l)} + 4Na_{(s)} = Ti_{(s)} + 4NaCl_{(s)} \quad (XIII)$$

$$\Delta H_{298} = 4\Delta H_{298\,(NaCl_s)} + \Delta H_{298\,(Ti_s)} - \Delta H_{298\,(TiCl_{4l})} - 4\Delta H_{298\,(Na_s)} = 202\,500 \text{ cal/mol.}$$

$$\Delta S_{298} = 4S_{298(NaCl_s)} + S_{298(Ti_s)} - S_{298(TiCl_{4l})} - 4S_{298\,(Na_s)} = -52{,}7 \text{ cal/mol°C.}$$

Tabela 3

CONSTANTELE TERMODINAMICE FOLOSITE ÎN CALCULE

Indici	Notații	Ti	$TiCl_2$	$TiCl_3$	$TiCl_4$	Na	NaCl	Mg	$MgCl_2$
Entalpia	ΔH_{298} kcal/mol	0	−123,0	−170,0	−190,3	0	−98,2	0	−153,2
Entropia	S_{298} cal/mol°C	7,2	23,0	30,6	60,3	12,8	17,4	7,8	21,4
Căldură specifică molară:									
în stare solidă	$C_{p(s)}$ cal/mol°C	$5,9+2,96T.10^{-3}$	$16,34+3,5\ T.10^{-3}$	$19,5+10,2\ T.10^{-3}$	—	$5,0+5,4T.10^{-3}$	$10,8+4,2\ T.10^{-3}$	$5,3+2,5T.10^{-3}$	$18,9+1,4\ T.10^{-3}$ $-2,1\ T.10^{-2}$
în stare lichidă	$C_{p(l)}$ cal/mol°C	—	24,0	30,0	37,0	7,50	15,9	8,1	22,1
în stare gazoasă	$C_{p(g)}$ cal/mol°C	—	—	—	$25,5+0,24T.10^{-3}$ $-2,4\cdot10^{5}\cdot T^{-2}$	4,97	—	—	—
Căldură de topire	L_{top} kcal/mol	4,5	9,0	10,5	2,3	0,63	7,4	2,0	10,3
Căldură de evaporare	L_{evap} kcal/mol	—	—	—	8,4	23,4	40,7	32,0	69,8
Temperatură de topire	°K	2 003	973	723	250	371	1 073	923	987
Temperatură de fierbere	°K	3 533	—	—	409	1 156	1 738	1 376	1 691

Variația căldurilor specifice luînd constantele din tabela 3 pentru reacția (XIII) este:

$$C_p(TiCl_{4_l}) = 37,0$$

$$4C_p(Na_s) = 20,0 + 21,6\ T\cdot10^{-3}$$

$$\Delta C_{p_1} = 57,0 + 21,6\ T\cdot10^{-3}$$

$$C_p(Ti_s) = 5,9 + 3,0\ T\cdot10^{-3}$$

$$4C_p(NaCl_g) = 43,2 + 16,8\ T\cdot10^{-3}$$

$$\Delta C_{p_2} = 49,10 + 19,8\ T\cdot10^{-3}$$

$$\Delta C_{p_2} - \Delta C_{p_1} = \Delta C_p = -7,9 - 1,8\ T\cdot10^{-3}$$

Înlocuind ΔC_p în ecuațiile (4) și (5) obținem:

$$H_0 = -202500 - \int_0^{298}(-7,9 - 1,8\ T\cdot10^{-3})\,dT = -200\,071 \text{ cal/mol}$$

$$S_0 = -32,7 - \int_0^{298}\left(-\frac{7,9}{T} - 1,8\ 10^{-3}\right)dT = 12,8 \text{ cal/mol°C}$$

Înlocuind valorile obținute în ecuația (6) obținem ecuația variației energiei libere în funcția de temperatură pentru reacția (XIII).

$$\Delta F_T = -200\,071 + \int_0^{T}(-7,9 - 1,8\ T\cdot10^{-3})\,dT - 12,8\ T -$$

$$- T\int_0^{T}\left(-\frac{7,9}{T} - 1,8\cdot10^{-3}\right)dT = -200\,071 + 7,9\ T\ln T +$$

$$+ 0,8\ T^2\cdot10^{-3} - 20,7\ T \qquad (8)$$

Ecuația (8) este valabilă numai pînă la temperatura de topire a sodiului, adică pînă la 371°K. Pentru ca ecuația să fie valabilă la temperaturi mai mari de 371°K este necesar a se lua în considerare efectul termic de topire a sodiului și să se calculeze variația energiei libere pentru acest proces.

În reacția chimică (XIII) sodiul care suferă o transformare fazică, se găsește în partea stîngă a ecuației și deci ecuația variației energiei libere trebuie calculată pentru procesul invers, adică pentru procesul de solidificare a sodiului:

$$4Na_{(l)} = 4Na_{(s)} \qquad (XIV)$$

pentru ca adunînd reacția (XIII) cu (XIV) să obținem:

$$TiCl_{4(l)} + 4Na_{(l)} = Ti_{(s)} + 4NaCl_{(s)} \qquad (XV)$$

În calculul ecuației energiei libere pentru reacția (XIV) ne folosim de următoarele relații:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{371} - \int_0^{371}\Delta C_p\,dT \qquad (9)$$

$$\Delta S_0 = \Delta S_{371} - \int_0^{371}\frac{\Delta C_p}{T}\,dT \qquad (10)$$

ΔH_{371}— este efectul termic al topirii care trebuie luat cu semn invers.

$$\Delta H_{371} = -630 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{371} = -\frac{630}{371} = -1{,}7 \text{ cal/mol°C}$$

$$C_{p(Na_s)} = 5{,}0 + 5{,}4\ T \cdot 10^{-3}$$

$$C_{p\,(Na_l)} = 7{,}5$$

$$\Delta C_p = -2{,}5 + 5{,}4\ T \cdot 10^{-3}$$

$$\int_0^T \Delta C_p \mathrm{d}T = -2{,}5\ T + 2{,}7\ T^2 \cdot 10^{-3}$$

$$\int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \mathrm{d}T = -2{,}5 \cdot \ln T + 5{,}4\ T\ 10^{-3}$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_{371} - \int_0^{371} (-2{,}5 + 5{,}4\ T \cdot 10^{-3})\ \mathrm{d}T = -81{,}0 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_0 = \Delta S_{371} - \int_0^{371} \frac{(-2{,}5 + 5{,}4)}{T}\ \mathrm{d}T = 11{,}0 \text{ cal/mol°C}$$

Ecuaţia energiei libere pentru reacţia de solidificare a sodiului va fi :

$$\Delta F_T = -81{,}0 + 2{,}5\ T \ln T - 2{,}7\ T^2 \cdot 10^{-3} - 13{,}5\ T \quad (11)$$

Înmulţind ecuaţia (11) cu patru şi adunînd-o cu ecuaţia (8) obţinem ΔF_T pentru intervalul de temperatură 371—409°K, adică pînă la temperatura de fierbere a $TiCl_4$.

$$\Delta F_{T_1} = -200\,071 + 7{,}9\ T \ln T + 0{,}8\ T^2 \cdot 10^{-3} - 20{,}7\ T$$

$$\Delta F_{T_2} = -321 + 10{,}0\ T \ln T - 10{,}7\ T^2 \cdot 10^{-3} - 54{,}0\ T$$

$$\Delta F_T = -201{,}593 + 17{,}9\ T \ln T - 9{,}6 T^2 \cdot 10^{-3} - 74{,}6\ T \quad (12)$$

Aplicînd această metodă de calcul s-au determinat ecuaţiile variaţiilor energiilor libere pentru reacţiile chimice amintite mai sus.

Rezultatele calculelor sînt arătate în tabela 4.

În tabela 4 sînt arătate numai ecuaţiile iniţiale cu ajutorul cărora se pot obţine prin simplă adunare ecuaţii valabile pentru intervale mai ridicate de temperatură. Eroarea admisibilă a acestor ecuaţii este de ± 3 000 calorii.

După cum se vede în fig. 1 curbele $\Delta F—T$ pentru reacţiile chimice studiate sînt apropiate de linia dreaptă. Aceasta ne permite să simplificăm ecuaţiile destul de dezvoltate din tabela 4, prin înlocuirea lor cu ecuaţiile liniilor drepte de tip : $\Delta F_T = \Delta H_x - T\Delta S_x$ unde ΔH_x şi ΔS_x pot să difere de suma entalpiilor şi entropiilor standard ale coponenţilor. Acestea sînt constantele ce determină poziţia şi direcţia liniilor drepte. Aceste ecuaţii pot fi obţinute şi pe cale grafică înlocuind curbele

Tabela 4

ECUAŢIILE VARIAŢIILOR ENERGIILOR LIBERE ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ PENTRU REACŢIILE DE REDUCERE A $TiCl_4$

Nr. crt.	Reacţia chimică	$\Delta F = \varphi(T)$	Intervalul de temperatură în care este valabilă ecuaţia, °K	
1	$TiCl_{4(l)} + 4Na_{(s)} = Ti_{(s)} + 4NaCl_{(s)}$	$\Delta F_{T_1} = -200\,071 + 18{,}2\ T \lg T + 0{,}9\ T^2 \cdot 10^{-3} - 20{,}6\ T$	0 — 370,8	La temperaturi de topire şi fierbere
2	$TiCl_{4(l)} + Na_{(s)} = TiCl_{3(s)} + NaCl_{(s)}$	$\Delta F_{T_2} = -74\,900 + 27{,}0\ T \lg T - 4{,}5\ T^2 \cdot 10^{-3} - 51{,}0\ T$	0 — 370,8	
3	$TiCl_{4(l)} + 2Na_{(s)} = TiCl_{2(s)} + 2NaCl_{(s)}$	$\Delta F_{T_3} = -126\,700 + 21{,}5\ T \lg T - 0{,}5\ T^2 \cdot 10^{-3} - 33{,}7\ T$	0 — 370,8	
4	$TiCl_{2(s)} + 2Na_{(s)} = Ti_{(s)} + 2NaCl_{(s)}$	$\Delta F_{T_4} = -73\,600 - 2{,}5\ T \lg T + 1{,}3\ T^2 \cdot 10^{-3} + 12{,}6\ T$	0 — 370,8	
5	$TiCl_{4(l)} + 1/3Ti_{(s)} = 4/3TiCl_{3(s)}$	$\Delta F_{T_5} = -32\,901 + 30{,}0\ T \lg T - 6{,}31\ T^2 \cdot 10^{-3} - 61{,}0\ T$	0 — 409	
6	$TiCl_{4(l)} + Ti_{(s)} = 2TiCl_{2(s)}$	$\Delta F_{T_6} = -52\,812 + 23{,}5\ T \lg T - 1{,}82\ T^2 \cdot 10^{-3} - 47{,}2\ T$	0 — 409	
7	$TiCl_{4(l)} + 2Mg_{(s)} = Ti_{(s)} + 2MgCl_{2(s)}$	$\Delta F_{T_7} = -111\,660 + 9{,}0\ T \lg T - 0{,}45\ T^3 \cdot 10^{-3} + 2{,}1\ T^{-1} \cdot 10^5 - 10{,}2\ T$	0 — 409	
8	$Na_{(l)} + Na_{(s)}$	$\Delta F_{T_8} = -81 + 5{,}8\ T \lg T - 2{,}68\ T^2 \cdot 10^{-3} - 15{,}5\ T$		
9	$Na_{(g)} = Na_{(l)}$	$\Delta F_{T_9} = -26\,320 - 5{,}8\ T \lg T + 40{,}5\ T$		
10	$TiCl_{4(g)} = TiCl_{4(l)}$	$\Delta F_{T_{10}} = -12\,634 - 26{,}6\ T \lg T + 0{,}12\ T^2 \cdot 10^{-3} - 1{,}18\ T^{-1} \cdot 10^5 + 100{,}8\ T$		
11	$TiCl_{3(s)} = TiCl_{3(l)}$	$\Delta F_{T_{11}} = -15\,460 - 24{,}0\ T \lg T + 5{,}1\ T^2 \cdot 10^{-3} + 85{,}9\ T$		
12	$TiCl_{2(s)} = TiCl_{2(l)}$	$\Delta F_{T_{12}} = -14\,890 - 17{,}6\ T \lg T + 1{,}64\ T^2 \cdot 10^{-3} + 66{,}4\ T$		
13	$TiCl_{2(l)} = TiCl_{2(l)}$	$\Delta F_{T_{13}} = -3\,015 + 17{,}6\ T \lg T + 1{,}6\ T^2 \cdot 10^{-3} - 46{,}9\ T$		
14	$NaCl_{(s)} = NaCl_{(l)}$	$\Delta F_{T_{14}} = -10\,461 - 11{,}7\ T \lg T + 2{,}1\ T^2 \cdot 10^{-3} + 43{,}1\ T$		
15	$MgCl_{2(s)} = MgCl_{2(l)}$	$\Delta F_{T_{15}} = -253\,646 - 15{,}3\ T \lg T + 1{,}42\ T^2 \cdot 10^{-3} - 1{,}03\ T^{-1} \cdot 10^5 + 68{,}4\ T$		

din fig. 1 cu liniile drepte cele mai apropiate de ele. Se determină în acelaşi timp coeficienţii ΔH_x şi ΔS_x la cel puţin două tempe-

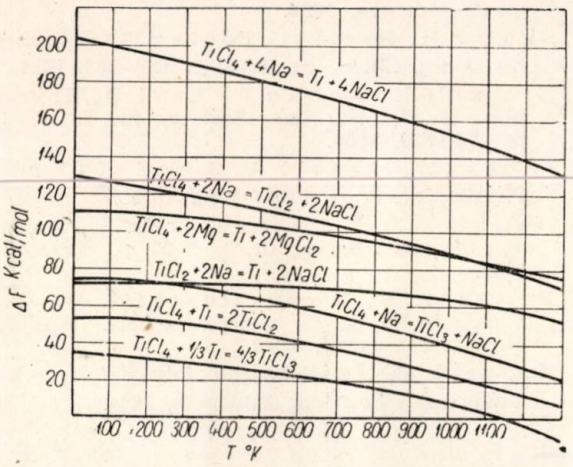


Fig. 1. Variaţia energiei libere funcţie de temperatură, pentru reacţii de reducere a $TiCl_4$.

raturi diferite. Astfel de ecuaţii asemănătoare sînt arătate în tabela 5.

Tabela 5

ECUAŢIILE VARIAŢIILOR ENERGIILOR LIBERE SIMPLIFICATE

Nr. crt.	Reacţia chimică	$F_T = \alpha(T)$
1	$TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl$	$F_{T1} = -207\,559 + 53{,}0T$
2	$TiCl_4 + Na = TiCl_3 + NaCl$	$F_{T2} = -85\,105 + 48{,}5T$
3	$TiCl_4 + 2Na = TiCl_2 + 2NaCl$	$F_{T3} = -131\,200 + 42{,}5T$
4	$TiCl_2 + 2Na = Ti + 2NaCl$	$F_{T4} = -69\,578 + 13{,}0T$
5	$TiCl_4 + 1/3\,Ti = 4/3\,TiCl_3$	$F_{T5} = -39\,579 + 33{,}3T$
6	$TiCl_4 + Ti = 2\,TiCl_2$	$F_{T6} = -56\,240 + 31{,}2T$
7	$TiCl_4 + 2\,Mg = Ti + 2\,MgCl_2$	$F_{T7} = -116\,000 + 30{,}0T$

Ecuaţiile simplificate sînt mai puţin exacte decît cele din tabela 4, mai ales în domeniile temperaturilor mai joase. Totuşi, pentru utilitatea lor şi pentru o apreciere aproximativă, sînt mai comode. Adeseori rezultatele coincid cu cele din ecuaţiile desfăşurate.

Constanta de echilibru

Valorile constantelor de echilibru s-au calculat după ecuaţia $-\Delta F = RT \ln K_p$. În fig. 2 se arată variaţia logaritmilor constantelor de echilibru în funcţie de temperatură, pentru reacţiile studiate.

Acceptînd activităţile pentru Ti=1 şi Na=1 se poate calcula valoarea raportului de concentraţie dintre $TiCl_2$, $TiCl_3$ şi NaCl pentru reacţiile (II) şi (III) de incompletă reducere a $TiCl_4$ cu sodiu.

$$31\,705 = 4{,}75 \cdot 1\,100 \lg \frac{C_{NaCl}}{C_{TiCl_3}}$$

$$C_{NaCl} = C_{TiCl_3} \cdot 10^6$$

Pentru biclorură de titan:

$$84\,500 = 4{,}75 \cdot 1\,100 \frac{C^2_{NaCl}}{C_{TiCl_2}}$$

$$C_{Nacl} = C_{TiCl_2} \cdot 10^8$$

După cum se vede atît concentraţia $TiCl_3$ cît şi a $TiCl_2$ în amestecul de echilibru sînt neglijabile, ceea ce dovedeşte reducerea totală a $TiCl_4$ cu sodiu. Aceasta totuşi este în contradicţie cu practica deoarece totdeauna la reducerea $TiCl_4$ cu sodiu, în produsul final sînt prezente cantităţi apreciabile de $TiCl_3$ şi $TiCl_2$. Nu este clarificat mecanismul acestui fenomen; se presupune că $TiCl_3$ şi $TiCl_2$ di-

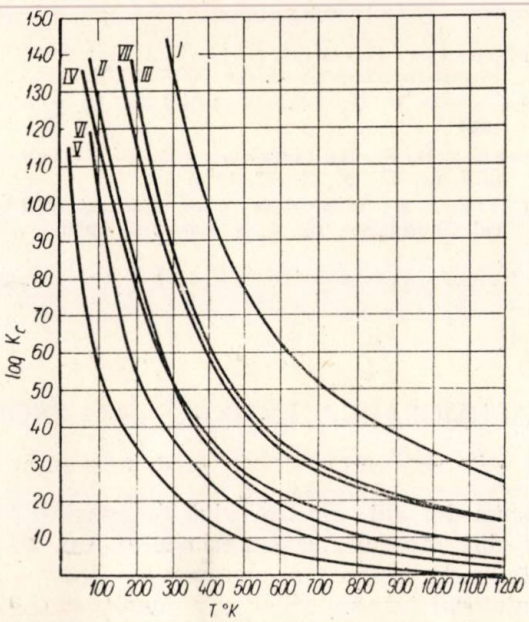


Fig. 2. Logaritmul constantelor de echilibru în funcţie de temperatură:
I — $TiCl_4 + 2Na = TiCl_2 + 2NaCl$; *II* — $TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl$;
III — $TiCl_4 + 1/3\,Ti = 4/3\,TiCl_3$; *IV* — $TiCl_4 + Na = TiCl_3 + NaCl$;
V — $TiCl_2 + 2Na = Ti + 2NaCl$; *VI* — $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$.

zolvîndu-se în NaCl acestea pierd activităţile lor şi nu pot fi reduse decît pînă la o anumită limită.

Concluzii

1. Într-un interval mare de temperatură valorile variaţiilor energiilor libere ale reacţiilor de reducere ale $TiCl_4$, cu sodiu şi magneziu sînt negative şi depăşesc cu mult 10 kcal/mol ceea ce arată că procesul de reducere are loc cu multă uşurinţă.

2. Valorile mari ale variaţiilor energiilor libere la reducerea $TiCl_4$ cu sodiu arată că reducerea decurge în trepte, formîndu-se $TiCl_2$, $TiCl_3$. Reducerea $TiCl_2$ şi $TiCl_3$ pînă la titan metalic din punct de vedere termodinamic este probabilă. La un exces de sodiu metalic prezenţa clorurilor inferioare de titan în produsul final al reducerii este puţin posibilă.

3. Valorile constantelor de echilibru ale reacţiilor studiate şi concentraţia clorurilor inferioare de titan calculată arată că reducerea $TiCl_2$ cu sodiu decurge complet pînă la titan metalic şi clorură de sodiu. Această con-

cluzie teoretică este în contradicție cu practica reducerii $TiCl_2$ cu sodiu și magneziu unde întotdeauna se formează cloruri inferioare ale titanului.

4. La temperaturi egale, variația energiei libere este mai mare pentru reducerea $TiCl_4$ cu sodiu decît cu magneziu, ceea ce asigură o mare eficacitate la folosirea primului reducător.

BIBLIOGRAFIE

1. Münster A., Ruppert W., Zeitschrift für Electrochemie, nr. 7, p. 558—564, B. 57, 1953.
2. Sergeev V. V., Tvetnîe metallî, nr. 11, p. 63—66, 1956.
3. Belov S. F., Scliarenko S. I., Tvetnîe metallî, nr. 11, p. 37—42, 1958.
4. Clifton D., Wood G. Mac, Journal of Physical Chemistry, nr. 3, p. 309—315, 1956.
5. Skiner G. B., Ruehrwein R. A., Journal of Physical Chemistry, nr. 2, p. 113—117, 1955.
6. Cubaschewschy O., Evans A., Termohimia v metallurghii (traducere din limba engleză, Moscova, 1954.
7. Shafer H., Breil G., Pfefer G., Zeitschrift für anorg. Chem., nr. 5—6, p. 325—332, 1954.
8. Gross P., Haymann C., Levi D., Transaction of the Faraday Society, nr. 5, v. 51, p. 626—629, 1955.
9. Faber M., Darnell A., Journal of Chemical Physics, nr. 8, p. 1460—1463, 1955.
10. Hawkins N. I., Carpenter D. R., Journal of Chemical Physics, nr. 9, v. 23, p. 1700—1702, 1955.
11. Briţke V. B., Kapustinschi A. F., Termiceschie konstantî neorganiceschih vescestv, Moskva-Leningrad, 1949.
12. Horvath Z., Fèmkohàszati folyamatok termedinamikai szàmitàsa, Budapest, 1954.

ACUMULAREA ENERGIEI — O PROBLEMĂ DE MARE INTERES PENTRU INDUSTRIE

Acum doi ani, cînd o uzină de aparate sanitare din Moscova a experimentat un aparat prototip de reglare a temperaturii încăperilor cu ajutorul transistorilor și a constatat că cantitatea de căldură degajată este cu 82% mai mare decît cantitatea de energie electrică corespunzător consumată, s-a crezut că aparatele de măsură și control folosite la măsurare sînt defecte, un randament de 182% nefiind posibil.

Cercetările făcute însă de savantul sovietic Pavel Otcepkov, directorul laboratorului de fizică electronică al Institutului metalurgic, au confirmat justețea randamentelor obținute prin fenomenul de concentrare a energiei, ca una din cele mai importante legi fundamentale ale naturii. Interesul practic pe care îl prezintă fenomenul concentrării energiei constă în faptul că se pot realiza dispozitive de încălzire mai economice și mai eficace decît cele folosite pînă acum. Acest fenomen, care se încadrează întrutotul în legea conservării energiei, anulează principiul al doilea al termodinamicii formulat de fizicianul german Rudolf Clausius acum aproape 100 de ani, după care căldura nu poate fi transmisă decît de la un corp cald la un corp rece, și generalizat ulterior la toate fenomenele ce se produc în univers și în microcosmos.

Această generalizare a principiului al doilea al termodinamicii, după care căldura cedată de corpurile calde celor reci se dispersează continuu și dispare, a fost combătută încă de Friederich Engels, iar la începutul acestui secol de Constantin Țiolkovski, care a formulat principiul concentrării energiei.

Concentrarea energiei primite de la soare pe pămînt se face prin dezvoltarea continuă a vieții și conservarea energiei acumulate de aceasta sub formă de cărbuni, petrol și gaze. Dar omenirea astăzi dispersează zilnic prin arderea combustibililor o cantitate de energie echivalentă cu cea pe care natura a acumulat-o într-un mileniu, iar descoperirea energiei atomice nu a modificat sub acest aspect noțiunile generale în ceea ce privește sursele de energie în sensul că, pentru formarea unui element radioactiv, a fost nevoie de mult mai mult timp decît pentru dezintegrarea lui în condițiile dirijate astăzi de omenire.

Din aceste motive, aplicarea practică a principiului acumulării energiei prin crearea de dispozitive, care să valorifice în scopuri industriale energia dispersată în natură de milenii și nefolosită pînă acum de omenire, constituie poate cea mai importantă problemă tehnico-științifică pe care savanții trebuie să o rezolve în anii viitori, pentru a asigura omenirii nevoile energetice în continuă creștere.

★

Geologii sovietici au descoperit în Taiga Siberiană un nou zăcămînt uriaș de gaze naturale, ale cărui rezerve inițiale au fost apreciate la 42 miliarde m^3. Acest zăcămînt va asigura combustibilul necesar noilor industrii din regiunea mijlocie a Uralilor.

Progresele industriei noastre socialiste se reflectă astăzi în creşterea cantitativă şi calitativă a întregii producţii industriale.

Documentele de Partid dau o serie de directive precise privind introducerea tehnicii noi în producţie, folosirea completă şi economică a utilajelor, instalaţiilor şi a materiilor prime.

Folosirea izotopilor radioactivi în scopuri paşnice reprezintă unul din mijloacele cele mai eficace, pentru realizarea sarcinilor trasate de partid. Utilizaţi în cercetarea chimică, izotopii radioactivi pot elucida o serie de probleme cheie, cum sînt unele mecanisme de reacţie, deschizînd drumuri spre noi produse industriale, sau ajutînd la mărirea randamentului sau a calităţilor unor produse cunoscute.

Utilizaţi în control şi automatizare, izotopii radioactivi duc la folosirea completă şi economică a utilajelor, instalaţiilor şi materiilor prime.

Intrarea în producţie, deocamdată în măsură redusă, a unor procedee de sinteză sub acţiunea radiaţiilor ionizante, arată posibilităţi de viitor şi pe această linie avantajoasă din punct de vedere tehnico-economic.

ASIT-Secţia de Chimie, avînd în vedere dezvoltarea acestei noi ramuri a ştiinţei şi tehnicii în ţara noastră, a socotit necesară o consfătuire a tuturor inginerilor şi tehnicienilor din ţară care lucrează sau au de rezolvat probleme legate de folosirea izotopilor radioactivi în industria chimică. Aceasta atît cu scopul unui schimb de experienţă cît şi al unei extinderi în industria chimică a acestor metode de tehnică înaintată.

Consfătuirea a avut loc la Bucureşti în zilele de 7–8 martie cu participarea reprezentanţilor din majoritatea institutelor şi marilor întreprinderi chimice din ţară.

La consfătuire s-au prezentat şi s-au dezbătut o serie de referate, care oglindesc activitatea inginerilor şi tehnicienilor din ţara noastră pe linia folosirii izotopilor radioactivi în cercetarea şi în industria chimică.

FOLOSIREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Dr. G. Ioanid şi dr. V. Novac

În prezent, datorită interesantelor lor proprietăţi specifice, izotopii radioactivi găsesc din ce în ce mai multe utilizări în toate domeniile vieţii.

În anumite cazuri, prin folosirea lor sînt elucidate probleme imposibil de rezolvat prin alte procedee; uneori metodele cu radioizotopi întrec cu mult în precizie şi rapiditate pe cele clasice. La aceste rezultate a contribuit în mod deosebit progresul făcut în domeniul aparaturii electronice pentru măsurarea intensităţii radiaţiilor, aparatele ajungînd să perceapă chiar dezagregarea unui singur atom. În materie de analiză chimică, biologică etc. precizia depăşeşte ordinul de mărime al rezultatelor optime obţinute prin metodele de analiză fizico-chimice uzuale.

S-a ajuns astfel în biologie la elucidarea unor serii de aspecte ale proceselor de metabolism, precizarea unor diagnostice în medicină, determinarea vîrstei rocilor şi a fosilelor în geologie, etc.

Utilizarea izotopilor radioactivi în industrie se bazează în general pe unele fenomene fizice care rezultă prin interacţiunea cu mediul a radiaţiilor emise de aceştia, fără însă ca prezenţa izotopului radioactiv să atragă după sine vreo schimbare în compoziţia chimică a mediului.

Izotopul radioactiv dă posibilitatea efectuării unor anumite măsurători; prezenţa acestuia în mediu sau în raport cu mediul, traducîndu-se printr-un „rol de informare".

În raport cu puterea de penetraţie a radiaţiilor emise de radioizotopul folosit, această „informare" poate fi făcută uneori din spatele unui perete opac, fapt foarte important în special pentru tehnică.

În afară de efectele fizice folosite pentru scopul arătat mai sus, radiaţiile emise de izotopii radioactivi pot influenţa echilibrul unor sisteme chimice sau fizico-chimice, constituind prin aceasta o nouă sursă de energie. Acest aspect care interesează în mod special industria chimică va fi discutat la capitolul respectiv.

Măsurători radiometrice

Metodele de măsurători radiometrice folosite în industrie pot fi grupate după următoarele criterii cu privire la natura efectelor fizice pe care se bazează:

a) Metode în care se determină schimbările fizice sau chimice ale unui component al unui sistem, prin urmărirea activităţii unui izotop radioactiv sau compus al acestuia, adăugat în foarte mică cantitate.

b) Metode care au la bază diferenţa de absorbţie a radiaţiilor emise de izotopi radioactivi în diverse substanţe.

Dintre metodele din prima categorie, introduse în industria chimică amintim:

— Determinarea timpului de retenţie al unui material într-un sistem tehnologic continuu (instalaţie completă, reactor, cuptor tubular, uscător etc.).

Această determinare, în majoritatea cazurilor imposibil de efectuat prin mijloacele clasice, se efectuează simplu şi cu mare exactitate folosind „trasori radioactivi". Izotopul adecvat măsurătorii se introduce odată cu materialul la intrarea în sistem şi se urmăreşte la ieşirea lui, cu ajutorul unui detector — numărător, marcîndu-se timpul necesar trecerii. Astfel de măsurători au fost efectuate

și în industria noastră chimică, la Uzinele Chimice Petre Poni și Combinatul Chimic Karl-Marx, unde s-a determinat timpul de retenție în instalațiile de superfosfat cu ajutorul ^{32}P [1]. Sînt prevăzute determinări asemănătoare la Uzinele de superfosfat Năvodari cît și la o serie de cuptoare și reactoare din diverse întreprinderi chimice.

— Determinarea omogenizării unui amestec, de mare importanță în procesele chimice, se face introducîndu-se în vasul de amestecare odată cu componenții respectivi și o cantitate mică de „compus marcat" avînd aceeași compoziție chimică cu unul din componenții de care se deosebește prin prezența în moleculă a unui atom radioactiv. Operația de amestecare se socotește terminată cînd probele luate din orice punct al vasului arată aceeași activitate.

Practica măsurătorilor radiochimice de omogenizare a fost introdusă în industria noastră chimică prin măsurători efectuate la Uzinele Petre Poni și Combinatul Chimic Karl-Marx la instalații de superfosfat și C.P.V. [1].

— Este posibil de a se măsura, de asemenea, volume de lichid dificile de determinat fie datorită formei vasului, fie că reprezintă faze nemiscibile în contact turbulent.

Metoda constă în măsurarea activității specifice a lichidului căruia i s-a adăugat o cantitate de substanță radioactivă, cu activitate specifică cunoscută, solubilă în acesta.

Prin compararea activității specifice a unei probe de volum cunoscut cu activitatea totală introdusă, se determină volumul lichidului.

Prin acest procedeu s-au putut determina fazele lichide din cuptoarele înalte, cu o precizie de $\pm$ 1% [2].

— Ca făcînd parte din aceeași categorie de măsurători pot fi amintite și măsurătorile de debite.

— Izotopii radioactivi folosiți ca „trasori" mai pot fi utilizați cu succes în industria chimică pentru urmărirea eficacității unui proces tehnologic, integral sau parțial. Ca exemplu putem arăta posibilitatea de control al eficacității unei coloane de fracționare prin această metodă. Pentru a controla, de exemplu, cu mare precizie prezența de hidrocarburi C_4 în fracțiunea C_3 la o coloană de fracționare C_3—C_4, se introduce la alimentarea coloanei o mică cantitate de butan marcat cu ^{14}C. Măsurîndu-se activitatea fracțiunii C_3 se poate determina cantitatea de C_4 conținută.

Prin urmărirea în instalație a unei cantități de substanță marcată radioactiv, corespunzătoare unei materii prime, produs intermediar sau final, se pot determina o serie de deficiențe ale procedeului sau instalației, cum ar fi pierderi în deșeuri, pierderi prin evaporare, pierderi prin scurgeri în apele de răcire etc., deficiențe foarte importante din punct de vedere economic.

Institutul de Cercetări Chimice a întreprins în anul 1959 și continuă în anul 1960 cercetări în cîteva uzine mai mari din țară, pentru determinarea pierderilor de produse valoroase, în vederea îmbunătățirii proceselor tehnologice. Rezultatele obținute pînă în prezent arată o bună eficacitate a procedeului radiochimic.

Un alt gen de metode radiometrice de control în industrie s-a arătat că sînt cele care au la bază măsurarea diferenței de absorbție a radiațiilor emise de izotopi radioactivi în diverse substanțe.

Dintre aceste metode, fac parte: metoda pentru măsurat nivele de lichid în vase sub presiune, metoda pentru determinarea densităților (în special la lichide în curgere prin conducte), metoda pentru măsurarea grosimilor, metoda pentru determinarea umidității materialelor etc.

Metoda pentru măsurat nivele de lichid sub presiune a fost studiată și la ICECHIM, elaborîndu-se un aparat care măsoară nivelul de lichid în tuburile cu gaze lichefiate. Anul acesta, două uzine chimice din țară vor fi dotate cu aparate putînd să urmărească nivelul de lichid în vase sub presiune pînă la 300 at. Este, de asemenea, în studiu metoda pentru determinarea continuă a densităților în conducte.

Reacții chimice sub influența radiațiilor

Prin similitudine cu fotochimia, a cărei aplicație o găsim și în industria chimică, se poate vorbi și de o „chimie a radiațiilor", respectiv de „chimia gamma", cele mai eficiente în producerea de reacții chimice fiind radiațiile gamma, emise de elementele radioactive.

Chimia radiațiilor, alături de fotochimie, apare ca un lucru evident dacă ținem seamă de faptul că radiațiile gamma sînt constituite din cuante de energie de natură electro-magnetică, tot ca și razele ultraviolete.

Radiațiile gamma avînd lungimile de undă mai mici decît razele ultraviolete (λ_γ fiind de ordinul 1,4—0,005 Å, față de $\lambda_{u.v.}$ = = 200—10 Å), rezultă că energia cuantelor gamma ($E_\gamma = h\nu$) este mult mai mare în comparație cu energia cuantelor razelor de lumină ultravioletă. Exprimînd această energie în calorii/mol, obținem pentru razele de lumină ultravioletă, valoarea de 10^5—10^6 cal/mol, iar pentru radiațiile gamma 10^8—10^{11} cal/mol [3].

O altă deosebire între radiațiile gamma și razele ultraviolete constă în faptul că în vreme ce absorbția cuantelor de energie radiantă în cazul luminii ultraviolete are un caracter se-

lectiv, fiind legată de o anumită grupare sau de o anumită legătură chimică, această selectivitate nu există în cazul radiațiilor gamma, absorbția fiind independentă de natura legăturilor chimice, și întrucît are loc în întregul volum, depinde mult de masa absorbantului.

Din comparația făcută, apare clar poziția chimiei gamma față de fotochimie. În același timp concluziile care se desprind din cele arătate justifică eforturile de cercetare depuse recent în toate țările, tinzînd spre adîncirea tot mai mult a domeniului chimiei radiațiilor, și căutînd rezolvarea unei serii de probleme cu perspectiva de a putea fi transpuse pe scară industrială, într-un viitor apropiat.

Această orientare în domeniul radiochimiei se reflectă și din marele număr de comunicări făcute la conferințele internaționale pentru folosirea energiei nucleare în scopuri pașnice, de la Geneva și Varșovia în anii 1955, 1958 și 1959.

Eficiența radiațiilor gamma asupra anumitor reacții chimice se exprimă prin valoarea G care însemnează numărul de molecule transformate pentru 100 eV absorbiți de către mediul de reacție.

Pentru exemplificare se dau mai jos cîteva reacții care au loc sub influența radiațiilor radioactive, din care rezultă produși importanți pentru industria chimică [5, 6, 7, 8, 9]:

$H_2O + 1/2\,O_2 \longrightarrow H_2O_2$	$G = 3{,}2$
$N_2 + O_2 \rightarrow NO_2$	$G = 6$
$N_2 + O_2 \rightarrow N_2O$	$G = 3$
$O_2 + 1/2\,O_2 \longrightarrow O_3$	$G = 15{,}45$
$CO + H_2 \longrightarrow CH_2O$	$G = 10$
$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$	$G = 5{,}1$
$C_6H_6 + O_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot OH$	$G = 2{,}2-2{,}6$
$C_6H_6 + NH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH_2$	$G = 0{,}45-2$
$C_2H_4 + O_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CHO$	$G = 60$
$2R-OH \longrightarrow$ glicoli (dimerizare)	$G = 1-1{,}75$
$(NH_4)_2CO_3$ sol. $0{,}1\%$ $\longrightarrow (COOH)_2$	
dimetilfenilendiamină + $(NH_4)_2S + O_2 \longrightarrow$ albastru de metilen	
p—toluidină + o—toluidină + anilină $\longrightarrow$ fuxină	
$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$	$G = 85\,000$
$nC_2H_4 \longrightarrow (C_2H_4)n$	$G = 20-10\,000$

În cadrul reacțiilor săgețile sînt ondulate.

Din cauza valorilor lui G prea mici, multe din reacțiile chimice care pot avea loc sub influența radiațiilor ionizante nu au deocamdată decît o importanță pur demonstrativă.

Există însă o categorie de reacții chimice cu valoarea G mare, care, în stadiul actual al chimiei radiațiilor, și-au putut găsi o aplicație practică. Pentru aceste reacții, fie că există perspectivă de a putea fi trecute pe scară industrială fiind experimentate în fază pilot, fie că se găsesc chiar în fază de aplicație.

Dintre reacțiile chimice care au loc sub influența radiațiilor și care sînt pe cale de a fi puse în practică citățm cîteva făcînd parte din categoria reacțiilor „în lanț" : clorurarea hidrocarburilor, oxidarea hidrocarburilor, sulfoclorurări și sulfoxidări de hidrocarburi, polimerizări de monomeri, grefări de diverși monomeri pe polimeri, iradierea polimerilor, cracarea hidrocarburilor.

Clorurarea hidrocarburilor

S-a studiat în special clorurarea hidrocarburilor aromatice sub influența radiațiilor [10, 11], respectiv clorurarea benzenului la hexaclorciclohexan.

Pentru această reacție care are loc în lanț, valoarea lui G este de 85 000.

Presupunînd că se utilizează o sursă de ^{60}Co, cu activitatea de 100 c printr-un calcul cu titlu estimativ, rezultă următoarea producție de hexaclorciclohexan: energia totală dată de sursă pe secundă, în eV este : activitatea sursei (în curie)$\times$dezintegrări/s (pentru 1 curie) $\times$ energia cuantelor gamma emise.

În cazul dat :

$$10^2 \times 3{,}7 \cdot 10^{10} \times 2{,}5\ \text{MeV} \times 10^6 = 9{,}25 \cdot 10^{18}\ \text{eV/s}$$

$$\frac{9{,}25 \cdot 10^{18}\ \text{eV}}{100} = 9{,}25 \cdot 10^{16} \cdot G = 9{,}25 \cdot 10^{16} \times 8{,}5 \cdot 10^4 =$$

$$= 7{,}87 \cdot 10^{21}\ \text{molecule HCH/s}$$

$$\frac{7{,}87 \cdot 10^{21}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{mol g/s} = 1{,}3 \cdot 10^{-2} \times 290 = 3{,}77\ \text{gHCH/s}$$

pe oră = 13,5 kg ; pe zi = 325 kg ; pe an = 97 000 kg.

Socotind că eficiența de utilizare a sursei de ^{60}Co în folosul reacției este de numai 50% (restul de 50% energie a radiațiilor pierzîndu-se atît datorită aranjamentului geometric cît și datorită faptului că o anumită fracțiune din radiații rămîne neabsorbită) rezultă o producție de 50 t HCH/an, — obținută cu o sursă de ^{60}Co, avînd o activitate de numai 100 c.

În prezent, sursele de ^{60}Co de mare intensitate curente, citate în literatură, sînt de ordinul 1 000—10 000 c.

Utilizînd o sursă de ^{60}Co de 5 000 c și ținînd seamă de pierderile energiei radiațiilor emise de sursă, se poate obține o producție de 454 kg izomer gamma/zi, ceea ce echivalează cu o producție totală de 541 mol/h, respectiv de $541 \times 290 \times 24 = 3\,760$ kg/zi amestec de izomer HCH [10]. Aceasta însemnează o producție de 1 000 t amestec de izomeri/an [10].

Procesul de clorurare are loc la temperatura de 20°C folosind CCl_4 ca solvent pentru benzen, concentrația în benzen fiind de 20%. Rezultă din reacție o concentrație de 12% izomer gamma în amestecul de izomeri ai HCH-

ului. Prețul de revenire pentru 1 kg HCH izomer gamma ar reveni de circa 5 ori mai mic față de prețul de cost al produsului obținut pe cale fotochimică [10].

Astăzi, o sursă de ^{60}Co de 5 000 c utilizată pentru cercetări în domeniul chimiei radiațiilor nu constituie o problemă. Cu atît mai mult în cazul folosirii ei în scopuri industriale.

Reacția de clorurare constituind un proces chimic energic, poate fi extinsă în vederea obținerii și a altor produși cu importanță industrială, cum ar fi de exemplu produșii cloruranți ai metanului, sau pentru efectuarea sintezei oxiclorurii de carbon, reacției pentru care valoarea lui G este de asemenea de ordinul 10^4.

Oxidarea hidrocarburilor

O serie de lucrări publicate în literatură [12, 13, 14, 15, 16] au arătat posibilitatea inițierii reacției de oxidare a parafinei. La temperaturi în jur de 100°C reacția capătă caracter de lanț, obținîndu-se randamente asemănătoare celor din cazul oxidării catalitice chimice. O lucrare efectuată de ICECHIM în colaborare cu IFA, și care face obiectul unui alt articol, pune bazele unui procedeu industrial în care parafina nu este iradiată în timpul oxidării ci în prealabil, fapt care aduce multiple avantaje tehnico-economice [17].

Sulfoclorurări și sulfo-oxidări ale hidrocarburilor

În loc de a executa fotochimic sulfoclorurarea și sulfo-oxidarea hidrocarburilor parafinice (direct cu un amestec de SO_2+Cl_2 respectiv cu SO_2+O_2), aceste reacții pot fi făcute și sub acțiunea radiațiilor gamma.

Aceasta cu atît mai mult cu cît, după cum s-a arătat, eficiența din punct de vedere chimic a radiațiilor gamma este mai mare decît aceea a luminii ultraviolete.

Valoarea lui G în reacțiile de sulfoclorurare și de sulfo-oxidare a hidrocarburilor parafinice fiind ridicată (de ordinul 1 000—6 000), cele arătate de clorurarea benzenului cu privire la posibilitățile de trecere la aplicarea industrială, rămîn valabile și pentru aceste procese chimice.

Astfel, luînd valoarea lui $G = 1\,700$ (1/50 din valoarea lui G pentru HCH) și considerînd greutatea moleculară a sulfoclorurilor, respectiv a acizilor sulfonici parafinici care rezultă, aceeași cu greutatea moleculară a hexaclorciclohexanului, rezultă că folosind aceeași sursă de ^{60}Co de 5 000 c, cu același coeficient de utilizare al energiei radiațiilor, se poate realiza o producție de ordinul zecilor de tone pe an.

Derivații sulfonici ai hidrocarburilor au o mare importanță pentru industrie, în special pentru obținerea detergenților necesari în industria textilă.

Polimerizări de monomeri vinilici

O serie de monomeri vinilici pot fi polimerizați sub influența radiațiilor gamma, procentul de conversie în polimer depinzînd de constituția chimică a monomerilor.

Mai jos se redă procentul de conversie în polimeri a diferiților monomeri vinilici supuși la iradiere cu radiații gamma la o doză debit de 1000 R/min (60 000 R/h) și la temperatura de 20°C [18]:

— Butadienă	0,01	% de conversiune
— Stiren	0,2	
— Metilmetacrilat	4,0	
— Acrilamidă (stare solidă la 35 °C)	6,0	
— Acrilonitril	9,5	
— Clorură de vinil	15	
— Metilacrilat	18	
— Acetat de vinil	27	

Avantajele polimerizării sub influența radiațiilor față de metodele cu catalizatori sînt următoarele [19]:

— Prin acest procedeu este posibil a efectua polimerizările la temperaturi și presiuni mai joase (de exemplu la temperatură și presiune ordinară).

— Viteza de polimerizare depinzînd într-o mică măsură de temperatură, nu există pericolul de „ambalare" a reacțiunii. Controlul temperaturii nu trebuie să fie atît de sever ca și în cazul metodelor clasice, prin catalizatori.

— Polimerul obținut nu este impurificat prin catalizator, fapt care are o influență asupra calității produsului, în ceea ce privește proprietățile dielectrice.

— Procesul de polimerizare poate fi oprit în momentul voit, existînd astfel posibilități de a regla și de a varia gradul de polimerizare.

Literatura de specialitate cuprinde o serie de studii cu privire la polimerizarea sub influența radiațiilor a metacrilatului de metil, a stirenului și a etilenei.

În ceea ce privește polimerizarea etilenei sub influența radiațiilor, procesul se poate efectua începînd de la temperatura și presiunea ordinară, obținîndu-se un polimer solid. Pentru a avea însă un G mare, polimerizarea se efectuează la o presiune medie de 20—25 at și la temperatura de 200—250°C [10, 20, 21, 22].

Valoarea unui G pentru polimerizarea etilenei este de la 20 la 10 000, doza necesară fiind de 10^6—10^7 R. Sursele ^{60}Co indicate în literatură pentru polimerizarea etilenei au o activitate de 1 000—10 000 c.

Iradierea polimerilor

Unii polimeri supuşi la iradiere suferă un proces de reticulare, iar alţii se degradează. Procesul de reticulare avînd loc prin ruperea de atomi de H, valenţele libere vecine se saturează reciproc prin formare de punţi între catenele liniare ale macromoleculelor.

Pentru ca procesul de reticulare să poată avea loc, trebuie să existe cel puţin un atom de H în poziţia α faţă de gruparea metilen.

Dacă această condiţie nu este îndeplinită, atomul de C din poziţia α fiind tetrasubstituit, în loc de procesul de reticulare se produce degradarea polimerului.

Astfel fiind, prin iradiere se pot reticula : polietilena, polipropilena, polistirenul, poliacrilatul, clorura de polivinil, alcoolul polivinilic, nylonul, poliesterii şi cauciucul, pe cînd poliizobutilena, polimetacrilatul, clorura de poliviniliden se degradează.

Prin iradierea polimerilor care suferă procesul de reticulare se pot obţine o serie de modificări şi de îmbunătăţiri în ceea ce priveşte proprietăţile fizico-mecanice.

Dozele necesare sînt de ordinul 10^7—10^9 R [6, 7, 23].

Cel mai mult a fost studiată iradierea polietilenei.

Proprietatea cea mai importantă a polietilenei iradiate constă în faptul că nu mai prezintă punct de topire la 115°C. Polietilena iradiată se comportă la temperaturi de peste 120°C ca o masă de cauciuc vulcanizat sau este chiar solidă, dură ca sticla, în funcţie de doza de iradiere [25].

Polietilena iradiată nu este solubilă în nici un solvent organic şi are o mai mare rezistenţă faţă de acizi tari, la cald. Este folosită în special pentru ustensile medicale (seringi, tuburi etc.) care pot fi sterilizate cu uşurinţă prin fierbere fără a se deforma.

Trebuie arătat că pentru iradieri de acest gen se folosesc în special instalaţii generatoare şi acceleratoare de fascicul de electroni, în locul izotopilor radioactivi.

În prezent, polietilena iradiată a devenit în străinătate un produs industrial, purtînd diferite denumiri comerciale.

Tot prin iradiere se poate realiza vulcanizarea cauciucului, fără sulf, obţinută în acest caz prin reticulare, ca şi în cazul polimerilor.

Un caz particular al iradierii polimerilor îl constituie procesul de grefare de diferiţi monomeri pe polimeri, sub acţiunea radiaţiilor.

Este de fapt o variantă a copolimerizării, de care se deosebeşte prin faptul că procesul de copolimerizare a monomerului se face ulterior, pe polimerul primului monomer. Ca urmare, în acest caz, în loc să se obţină o aranjare liniară, după o anumită succesiune dintre cei doi monomeri, cum este cazul în copolimerizări, monomerul care se grefează se interpune între catenele macromoleculelor polimerului primului monomer.

Prin aceasta, copolimerul rezultat va avea proprietăţi fizico-mecanice diferite faţă de polimerul iniţial, cît şi de cel obţinut pe cale clasică — în funcţie de natura şi de proporţia monomerului grefat.

Procesul de copolimerizare — prin grefare sub radiaţii — are avantajul că permite efectuarea acestui proces chiar pe obiecte finite. Se obţine astfel o modificare în sensul dorit a stratului superficial sau a întregului obiect, după gradul de îmbibare cu monomer.

Faţă de procesul de modificare a structurii polimerilor prin expunerea lor la iradieri, procesul de copolimerizare prin grefare necesită doze mult mai mici, de ordinul 10^6 R.

Aceste considerente au condus la ideea vulcanizării cauciucului sub influenţa radiaţiilor, prin copolimerizare grefată, folosind în acest scop diverşi monomeri, ca de exemplu diclorstirenul.

Prin acest procedeu s-au obţinut diverse tipuri de vulcanizate la o doză de 10^6 rad în loc de 3×10^7 rad, necesare vulcanizării prin simpla iradiere [24].

Cracarea hidrocarburilor

Legată organic de industria chimică, industria petrolieră participă intens la cercetări privind influenţa radiaţiilor gamma asupra hidrocarburilor constituente ale petrolului. Literatura citează cercetări făcute atît asupra unor indivizi chimici ca pentanul, ciclopentanul, benzenul etc. cît şi asupra unor produse petroliere de distilare.

Într-un studiu al comportării carburanţilor lichizi necesari motoarelor reactoare, la iradiere gamma, se trag următoarele concluzii :

— Hidrocarburile saturate dau naştere la olefine şi alte hidrocarburi saturate fără să se înrăutăţească stabilitatea termică a combustibilului. La o doză de 10^8 R reacţionează 5—10%.

— Hidrocarburile naftenice sînt cele mai stabile datorită stabilităţii ciclului şi posibilităţii de izomerizare.

— Hidrocarburile aromatice instabilizează carburantul în care sînt conţinute.

Studiile făcute privind cracarea ţiţeiului la temperaturi scăzute nu au dus la rezultate interesante din punct de vedere industrial, transformările observate fiind minime chiar pentru surse foarte puternice. La temperaturi mai mari însă reacţia de cracare poate fi indusă folosind surse acceptabile. Folosind astfel o sursă de 3 200 c de ^{60}Co s-a iradiat cu o doză de 720 R o motorină la 510°C şi presiune atmosferică [25]. Faţă de cracarea termică obişnuită s-a obţinut o creştere de randament de 4,4%. Se observă şi un randament crescut

de hidrocarburi aromatice şi olefinice în dauna celor saturate.

Încercările făcute în această direcţie sînt încurajatoare. Se merge în general pe linia tratamentelor combinate : termic + iradiere. După unii autori ar fi justificată prezenţa unui reactor nuclear într-o rafinărie petroliferă, folosindu-se şi energia termică şi cea radiantă gamma a acestuia.

Avînd în vedere vastul domeniu al subiectului expus în lucrarea de faţă, nu am putut aborda decît principalele aspecte ale problemei, lăsînd la o parte o serie de aspecte foarte interesante, în care izotopii radioactivi pot fi folosiţi pe scară industrială. Astfel, amintim importantele rezultate obţinute prin sterilizarea produselor chimico-farmaceutice cu ajutorul radiaţiilor, operaţie care a intrat în domeniul industrial ; unele analize chimice industriale care folosesc izotopi radioactivi şi care au intrat în practică ; folosirea radiaţiilor emise de izotopi radioactivi pentru înlăturarea acumulării de sarcini electrice în industria hîrtiei şi cea textilă, înnobilarea unor catalizatori prin iradiere etc.

Consideraţii privind protecţia contra radiaţiilor

Unul din factorii care influenţează dezvoltarea introducerii izotopilor radioactivi în industrie este pericolul pe care-l prezintă radiaţiile radioactive asupra organismului personalului de deservire a instalaţiilor şi laboratoarelor.

Trebuie ţinut seamă însă că influenţe dăunătoare pot avea numai cantităţile de substanţă radioactivă sau dozele de radiaţii care depăşesc limitele admisibile.

În paralel cu cercetările din diverse domenii privind izotopii radioactivi, în ultimii ani s-au studiat amănunţit şi măsurile eficace de protecţie, astfel că printr-o bună organizare a folosirii izotopilor radioactivi, se poate afirma că acest pericol este complet înlăturat. Respectarea unui complex general de măsuri preventive face ca introducerea în industrie a izotopilor radioactivi folosiţi fie ca trasori, ca surse deschise, fie ca surse închise de mare activitate, să fie lipsită de pericol.

Consideraţii economice şi concluzii

Aprecieri asupra eficienţei economice a folosirii izotopilor radioactivi în industria chimică se pot face pe două linii :

— Folosirea izotopilor radioactivi în scopuri de control şi automatizare.

— Folosirea izotopilor radioactivi în scopul iradierii sistemelor chimice.

Este uşor să apreciem eficacitatea economică a folosirii izotopilor radioactivi în scopul de control şi automatizare, avînd la îndemînă date concludente, care arată economii considerabile obţinute prin reglarea optimă a parametrilor tehnologici în instalaţii, reglare care aduce după sine ridicarea calităţii, mărirea productivităţii şi deci scăderea preţului de cost. Numai îndreptarea deficienţelor în industria chimică poate aduce economii de zeci de milioane. Trebuie să se ţină seamă şi de aspectul îmbunătăţirii securităţii muncii în cazul adoptării unor aparate, cum sînt de exemplu, indicatoarele de nivel la instalaţiile sub presiune sau în cazul depistărilor pierderilor de mercur la instalaţiile de electroliză etc.

Nu tot atît de simplu este să apreciem eficacitatea economică a folosirii izotopilor radioactivi în scopul transformărilor chimice industriale.

Există cazuri, pentru reacţii cu G mare, cum sînt : iradierea polietilenei şi unele tipuri de grefare de monomeri pe polimeri, care au intrat în domeniul industrial.

Calculele făcute de ICECHIM în ceea ce priveşte trecerea în domeniul industrial a oxidării parafinei pe cale radiochimică, arată avantaje economice importante.

Aceste prime rezultate cît şi unele consideraţii apărute în literatură, privind prelucrarea petrolului, ne îndreptăţeşte să privim cu încredere dezvoltarea în viitor a unei industrii radiochimice pentru procesele care au loc cu un G mare.

Nu acelaşi lucru se poate spune despre industralizarea proceselor radiochimice ce se petrec cu randament (G) mic. Calculele făcute de unii autori [5] arată o eficienţă economică pentru astfel de procese numai în cazul folosirii de surse (reziduuri de la fisiunea nucleară) de ordinul 125 MW. În acest caz preţurile de cost ale acidului azotic obţinut din oxigen şi azot atmosferic şi al acetilenei preparate din metan ar fi inferioare actualelor preţuri mondiale ale acestor produse. Posibilitatea acumulării unor astfel de surse rezultate de la mai multe reactoare nucleare este astăzi destul de problematică, chiar în ţările cu tehnicitate mai avansată.

☆

Pentru ţara noastră în momentul actual introducerea izotopilor radioactivi în industria chimică are o importanţă deosebită. Pe linia realizării de economii, de ridicare a productivităţii instalaţiilor, de ridicare a calităţii produselor prin aplicarea tehnicii celei mai înaintate, linie trasată de partid şi guvern, izotopii radioactivi sînt auxiliarii noştri cei mai preţioşi.

Începuturile făcute în cele cîteva uzine trebuie continuate în majoritatea fabricilor chimice şi urmate de măsuri care să permită o funcţionare optimă a instalaţiilor, fapt care va duce la realizarea cu succes a sarcinilor de mai

sus. De asemenea, este necesar a se continua cercetările privind domeniul chimiei radiațiilor, aducîndu-se prin aceasta și aportul țării noastre în ansamblul efortului general în această direcție, care se reflectă din ce în ce mai mult în numărul mare de publicații ale altor țări.

BIBLIOGRAFIE

1. Ioanid G., Bunuș F., Popescu M., Revista de Chimie, 10, p. 556, 1959.
2. Götte H., Chem. Eng. Techn., mart., p. 139, 1959.
3. Martin I., Chem. Engng. News., p. 1424, 1955.
4. Schenck O., Angew. Chemie, p. 582, 1957.
5. Coekelbergs, Gosselain, van der Vene, Ind. chim. Belge, nr. 2, p. 153, 1957.
6. Collinson, Swallow, Chemical reviews, p. 472, 1956.
7. Proskurnin, Barelko, Sbornik robot po radiaționîi himii izd. AN. SSSR, p. 100, 1955.
8. Zimin, Sbornik robot po radiaționîi himii izd. AN. SSSR, p. 273, 1955.
9. Loiseleur, J. chim. phys., p. 626, 1955.
10. Anderson, Raportul P/168 al Conferinței de la Geneva, 1955.
11. Harmer, Anderson, Chem. Engng. Progress, Symposium, vol. 50, 11, p. 253, 1954.
12. Bah. N. A., Sbornik robot po radiaționîi himii AN. SSSR, p. 145, 1955.
13. Emanuel, Dokladî Akad. Nauk, 6, p. 111, 1956.
14. Emanuel, Hmelnițki, Proskurnin, Dokladî Akad. Nauk, 6, p. 112, 1957.
15. Drimuș I., Ioanid G., Drăguț A., Raportul P/1316 al Conferinței de la Geneva, 1955.
16. Drimuș I., Ioanid G., Drăguț A., Studii și cercetări chimice, Academia R.P.R., nr. 1, 1959.
17. Ioanid Gh., Drăguț A., Drimuș I., Lucrare prezentată la conferința internațională de la Varșovia, sept. 1959.
18. Chapiro, Ind. plast. moderne, noembr., p. 67 1956.
19. Chapiro, Magat, Raportul P/363 al Conferinței de la Geneva, 1955.
20. Lewis, Chem. Engn. Progress, p. 249, 1954.
21. Hayward, Bretton, Nuclear Engineering, vol. III, p. 43, 1954.
22. Medvedev, Izotopîi i izlucenia v himii Akad. Nauk SSSR, p. 90, 1958.
23. Raff, Allison, High polymers, vol. XI, „Polyethylene", p. 138, 356.
24. Roberts, Rubber and plastic age, 40, nr. 2, p. 145, 1959.
25. Girelli, La rivista dei combustibili, nr. 7—8, p. 537, 1959.
26. Drăguț A., Annalele romîno-sovietice, Seria tehnică, nr. 64, p. 253, 1958.

PREPARAREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN R. P. R.

Dr. C. Chiotan

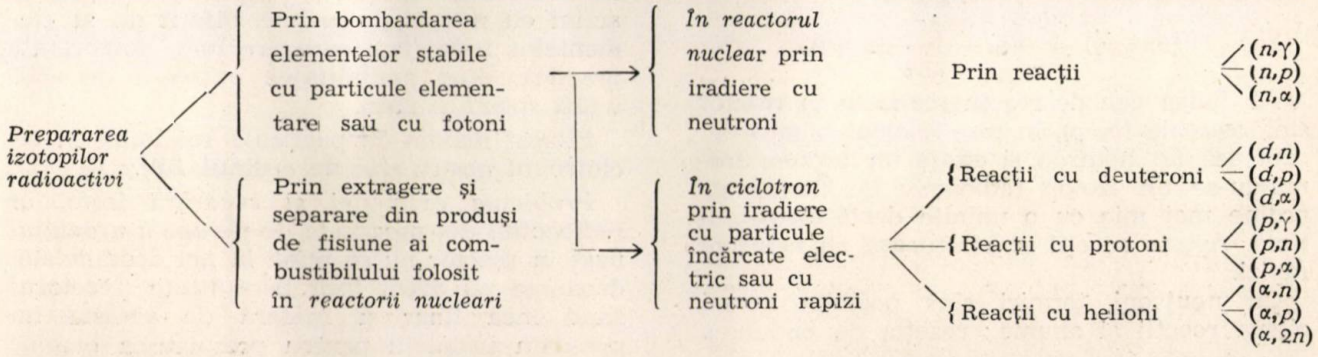
I.F.A.

Punerea în funcțiune a reactorului nuclear în țara noastră în anul 1957 și a ciclotronului în anul 1958, au creat posibilitatea organizării cercetărilor de fizică nucleară, de radiochimie, de chimia radiațiilor ca și a preparării de izotopi radioactivi pentru industrie, agricultură, medicină etc.

rarea lor din produșii de fisiune ai combustibilului nuclear uzat, așa după cum se poate observa în schema de mai jos.

Deși ciclotronul apare ca un instrument mai universal de obținerea diferiților izotopi radioactivi de mare activitate specifică, reactorul nuclear are avantajul imens al productivității

Schema 1



Principial, izotopii radioactivi se pot prepara pe două căi distincte : prin bombardarea (iradierea) nucleelor elementelor stabile cu particule elementare (neutroni, protoni, deuteroni, helioni, fotoni) sau prin extragerea și separarea lor din produșii de fisiune ai combustibilului nuclear uzat, așa după cum se poate observa în schema de mai jos.

În reactor, particulele proiectil folosite la iradiere sînt neutronii. Neavînd sarcină electrică ei pot pătrunde ușor în nucleele elemen-

telor țintă, dînd naștere la reacții nucleare, nefiind necesară pentru aceasta nici-o condiție energetică. Dimpotrivă, randamentele cele mai mari se obțin cu neutronii termici, neutroni animați de viteze de circa 2 200 m/s corespunzătoare vitezei agitației termice a moleculelor substanțelor gazoase la temperatura de 25°C.

Reacțiile de obținere a izotopilor radioactivi în reactori sînt de tipul

$$(n, \gamma),\ (n, p) \text{ și } (n, \alpha).$$

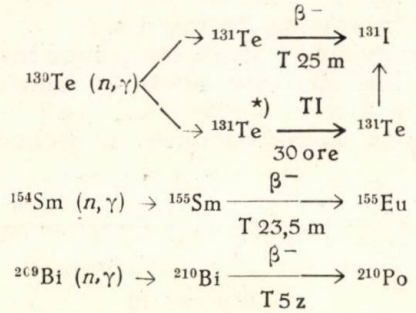
Reacțiile (n, γ) sînt reacțiile nucleare cele mai simple.

După acest tip de reacții se pot obține izotopii radioactivi ai tuturor elementelor, înafară de cei ai heliului. Randamentele de obținere a izotopilor radioactivi, prin reacții de acest gen diferă de la un element la altul, fiind caracterizate de secțiunile eficace de activare, care în general sînt cu atît mai mici cu cît perioadele de înjumătățire sînt mai mari. Izotopii radioactivi obținuți prin reacții (n, γ) sînt β^- activi, au același număr de ordine ca și elementul țintă, iar numărul de masă mai mare cu o unitate.

Din această cauză, și exceptînd cazurile speciale, atomii radioactivi obținuți nu pot fi separați de atomii neactivați ai elementului țintă, și deci nu vor putea avea activități specifice mari.

Izotopii radioactivi mai importanți obținuți pe această cale, cu perioadele lor de înjumătățire, sînt arătați în tabela 3.

Tot aici trebuie menționați izotopii radioactivi care iau naștere prin dezintegrări β^- în lanț, ca :



Al doilea gen de reacții realizate în reactor sînt *reacțiile* (n, p), în care nucleul bombardat captează un neutron și emite un proton, formîndu-se un izotop radioactiv cu număr de ordine mai mic cu o unitate decît elementul țintă. Aceste reacții se efectuează cu neutroni rapizi.

Cu neutroni termici sînt posibile numai cîteva reacții și anume : reacția de obținerea

$$^{14}C : {}^{14}N\ (n,p)\ {}^{14}C \text{ și a } {}^{35}S : {}^{35}Cl\ (n,p),\ {}^{35}S.$$

Dintre reacțiile (n, α) pentru obținerea de izotopi radioactivi în reactor avem numai reacția de obținere a tritiului din litiu :

$$^{6}Li\ (n.\alpha)\ {}^{3}H.$$

În mod obișnuit, pentru producție de izotopi radioactivi în reactor se folosesc fluxuri de 10^{11}—10^{13} n/cm^2 s.

În reactor, se pot realiza reacții nucleare și cu neutroni rapizi, conținutul lor atingînd în unii reactori 30—40 % din fluxul total de neutroni. Ca exemplu se citează reacția $^{32}S(n, p)^{32}P$.

Unii izotopi radioactivi de mare însemnătate pentru tehnică și cercetare nu se pot obține în reactor, ci prin reacții nucleare provocate de particule încărcate electric, accelerate în acceleratori liniari sau în ciclotroane, sau cu neutroni de mare energie.

În ciclotron particulele proiectil întrebuințate sînt : deuteronii, protonii, helionii, dînd naștere la reacții diferite :

$$(d,n),\ (d,2n),\ (d,p),\ (d,\alpha),\ (p,n),\ (p,\alpha),\ (p,\gamma),\ (\alpha,n),\ (\alpha,p)$$

etc.

Pentru a provoca reacții de aceste tipuri, particulele proiectil trebuie să posede energii mari, capabile să învingă bariera de pontențial din jurul nucleului.

Izotopii radioactivi mai importanți obținuți în ciclotron sînt arătați în tabela 1. În general, în ciclotron se pot prepara izotopi radioactivi cu număr de ordine diferit de al elementelor țintă, fapt care are mare importanță practică, dînd posibilitatea obținerii de activități specifice mari.

Tabela 1

IZOTOPII MAI IMPORTANȚI OBȚINUȚI ÎN CICLOTRON

Nr. crt.	Izotopul radioactiv	$T_{1/2}$	Reacția de obținere	Randament, $\eta c/\eta A/h$
1	^{11}C	20,42 m	$^{10}B\ (d,n)$	500 (8)
2	^{22}Na	2,6 a	$^{24}Mg\ (d,\alpha)$	1,0 (14)
3	^{52}Mn	6,27 z	$^{54}Fe\ (d,\alpha)$	8 (19)
4	^{54}Mn	310 z	$^{53}Cr\ (d,n)$	
			$^{54}Cr\ (d,2n)$	0,65 (10)
5	^{48}V	162 z	$^{47-48}Ti(d,xn)$	
			$^{50}Cr\ (d,\alpha)$	
6	^{74}As	17,8 z	$^{74}Ge\ (d,2\ n)$	3 (16)
			$^{74}Ge\ (p,n)$	2 (14)

Problema extracției și separării izotopilor radioactivi din produsele de fisiune a uraniului uzat în reactor nu se pune la noi deocamdată, deoarece nu avem încă bare uzate (reactorul fiind încă tînăr și înafară de aceasta nu posedăm instalații pentru prelucrarea barelor și a produșilor de fisiune).

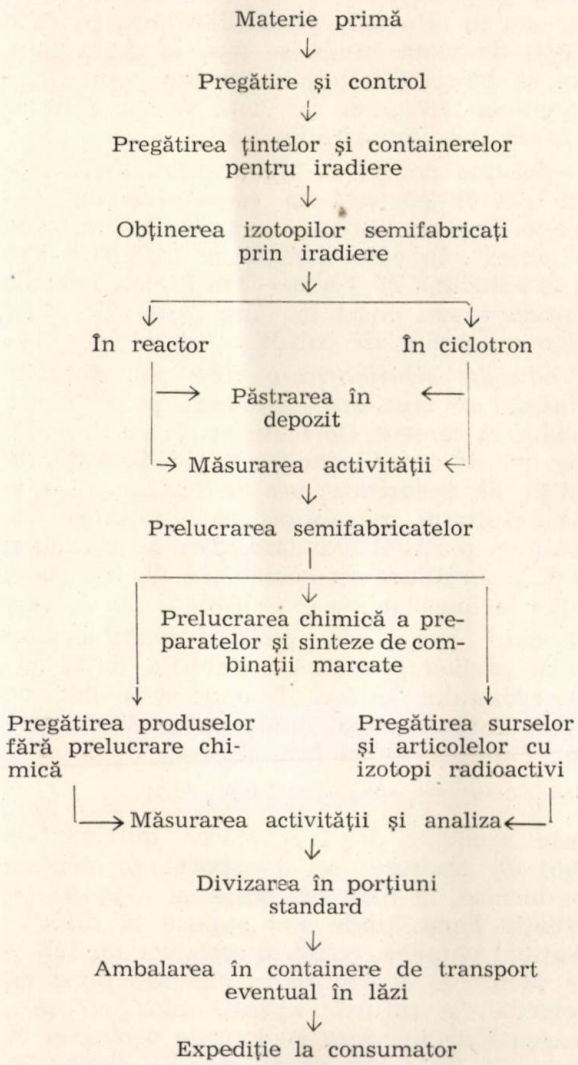
Izotopii cei mai importanți care se pot obține pe această cale sînt ^{137}Cs și ^{90}Sr.

La noi avem programată punerea la punct a metodelor de obținerea de izotopi radioactivi

și în primul rînd a ^{90}Sr și ^{137}Cs prin fisionarea uraniului natural, supus la iradiere cu neutroni în reactor.

Tehnologia obținerii izotopilor

După cum se vede în schema de mai jos, în producția izotopilor radioactivi se disting mai multe faze :



Materia primă, pregătire și control

Alegerea materiei prime pentru iradiere și *pregătirea ei* sînt de foarte mare importanță în producția izotopilor radioactivi. Factorii ce trebuie luați în considerare la alegerea materiei prime sînt : puritatea chimică, stabilitatea la iradiere, conținutul procentual al elementului ce se activează în materia primă, abundența elementului țintă în amestecul natural de izotopi.

Ca puritate, materia primă din care se formează țintele supuse iradierii trebuie să fie cît mai pură, calitatea pro analysi sau spectrografic pură. În principiu, ea nu trebuie să conțină ca impurități elemente care s-ar activa ușor și care ar da izotopi cu viață lungă și cu caracteristici apropiate de ale izotopilor radioactivi a căror preparare se urmărește.

Materia primă trebuie să fie stabilă la temperatură, la bombardamentul cu neutroni și la acțiunea radiațiilor γ din reactor. Acțiunea acestora duce la dezagregarea substanțelor organice, devitrifiază sticla, descompune substanțele explosive. De aceea, elementul de activat trebuie să se găsească sub formă chimic stabilă : formă elementară, recomandabilă mai ales pentru metale, oxizi, cloruri sau azotați.

Pentru obținere de activități specifice ridicate este necesar ca elementul să se găsească în proporție cît mai mare în materia primă supusă iradierii. De aceea se întrebuințează uneori substanțe îmbogățite în izotopul stabil activabil. Așa este cazul izotopilor cu abundență mică în natură, după cum se arată în tabela 2.

Tabela 2

IZOTOPII OBȚINUȚI DIN MATERIE PRIMĂ ÎMBOGĂȚITĂ

Izotopul	Materie primă iradiată	Conținutul izotopului stabil supus iradierii, %	
		În amestecul natural	În amestecul îmbogățit
^{45}Ca	Oxid de calciu	2,06	Pînă la 80
^{55}Fe	Oxid de fier	5,84	Pînă la 85
^{59}Fe	Oxid de fier	0,31	Pînă la 70
^{89}Sr	Carbonat de stronțiu	82,56	Pînă la 99
^{113}Sn	Oxid de staniu	0,95	Pînă la 40
^{115}Cd	Oxid de cadmiu	28,86	Pînă la 95
^{131}I	Bioxid de telur	34,49	Pînă la 99

Pregătirea țintelor pentru iradiere în reactor, constă în așezarea materiei prime în vasele (containerele) în care se face iradierea. Acestea sînt, fie mici bidonașe de aluminiu denumite și penale, de diferite forme și dimensiuni, după natura și mărimea (cantitatea) substanței ce se iradiază : ținte pulverulente, ținte metalice de diferite forme, fie fiole de cuarț îndeosebi pentru substanțele lichide.

Penalele sau fiolele se introduc la rîndul lor în alte containere (denumite blocuri) tot din aluminiu, de puritate cît mai mare spre a nu se activa, de forme și de dimensiuni fixe, unde se închid ermetic prin sudură, în prezență de heliu sau argon.

În cazul iradierii de mari cantități de substanță (spre exemplu, pentru obținerea de ^{14}C, ^{35}S etc.) materia primă se presează sub formă de brichete și apoi se așază în penale. Se comprimă, de asemenea, în tablete de greutate determinată, țintele ce dau naștere la izotopi de mare activitate, care face imposibilă cîntărirea lor după activare (spre exemplu ^{24}Na).

Iradierea

Iradierea ţintelor se poate face în diferite canale ale reactorului. Reactorul nostru este prevăzut în acest scop cu :

— 8 canale verticale umede situate în miezul reactorului.

Fluxul total maxim al acestora este de 2.10^{13} neutroni/cm^2 s, dintre care neutroni termici sînt 1.10^{13}.

— 4 canale ale coloanei termice, situate la distanţe diferite de centrul reactorului, dintre care :

canalul 1 are un flux de 5.10^{11} n/cm^2.s (n termici)
canalul 2 are un flux de 1.10^{11} n/cm^2.s
canalul 3 are un flux de 7.10^{8} n/cm^2.s
canalul 4 are un flux de 10^{6} n/cm^2.s

— 3 canale biologice cu fluxuri de neutroni rapizi de 1.10^7, 2.10^5 respectiv 2.10^4 n/cm^2.s.

Înafară de acestea mai sînt 8 canale orizontale rezervate pentru lucrări experimentale de cercetare.

Durata de iradiere

Calculul timpilor de iradiere în reactor se face după formula :

$$A = \frac{0{,}6 \varnothing \sigma}{3{,}7.10^{10}.A}\left(1 - e^{-\frac{0{,}693\ t}{T}}\right)^{*)}$$

După V. Bocikarev, E. Kuliş şi I. Frolov. (Polucenie Izotopov, Moşnîie gamma Ustanovski, Radiometria i Dozimetria Izd. Ak. Nauk Moskva 1958) din punct de vedere al duratei de iradiere se disting patru grupe principale de izotopi :

1) Izotopii cu perioade de înjumătăţire de la cîteva ore pînă la 3 zile, cu durata de iradiere de la 15—24 ore, spre exemplu :

^{31}Si, ^{24}Na, ^{64}Cu, ^{82}Br, ^{198}Au ş. a.

2) Izotopi cu $T_{1/2}$ de la 3 zile pînă la 30 zile, cu durata de iradiere de 3 pînă la 30 zile, ca

^{32}P, ^{131}I, ^{51}Cr ş. a.

3) Izotopi cu $T_{1/2}$ peste 30 zile, cu durata de iradiere pînă la 3 luni, ca

^{59}Fe, ^{35}S, ^{95}Zr, ^{45}Ca, ^{65}Zn etc.

4) Izotopi cu $T_{1/2}$ foarte mari şi cu durata de iradiere de minimum 6 luni spre exemplu

^{60}Co, ^{14}C, ^{36}Cl etc.

Evident că această împărţire este convenţională şi serveşte numai ca orientare. Aşa spre exemplu ^{192}Ir, după clasificarea de mai sus, aparţine grupei a treia ; se obţine totuşi după perioadele grupei a doua, din cauza marii secţiuni de activare a elementului ţintă ^{191}Ir.

*) Witehouse and Putman, Radioisotopes.

Ţintele iradiate în reactor reprezintă *izotopii semifabricaţi.*

Din cauza activităţii lor ridicate, în operaţiunile ulterioare, ei trebuie manipulaţi de la distanţă.

După scoatere din reactor, containerele cu ţintele iradiate sînt transmise în camera fierbinte nr. 1. De aici, izotopii de viaţă scurtă se trec la prelucrare în celelalte camere fierbinţi sau în alte laboratoare fierbinţi, pe cînd izotopii de viaţă lungă se trec la depozitare, unde se păstrează timpul necesar pentru dezintegrarea izotopilor de viaţă scurtă, care se formează din impurităţile ţintei.

Depozitele pot fi de tip „uscat", unde izotopii pot fi păstraţi în containere de iradiere ori în containere de transport, sau de tip „umed", în care izotopii se păstrează sub apă la adîncime de 1,5 m — 3 m în containerele de iradiere sau chiar în stare „vărsată", cum este cazul acelor de cobalt.

Produsele semifabricate care nu necesită prelucrări se scot din containere prin tăierea blocului în camera fierbinte nr. 1, cu ajutorul frezei mecanice — condusă de la distanţă, în condiţii de securitate pentru operator — şi după rezultatul măsurătorii activităţii, se divizează în porţiuni standard, care se trec apoi direct la ambalare în containere de transport şi apoi la magazia de expediţie.

O bună parte din produşii semifabricaţi trec la *prelucrare chimică,* diferită după natura radiaţiilor emise. Din acest punct de vedere, distingem mai multe categorii de preparate : preparate β moi, în care intră

^{14}C, ^{35}S, ^{45}Ca, ^{184}W, ^{36}Cl, ^{204}Tl.

Aceste produse, după scoaterea din containerele de iradiere, se transportă în containere închise, la nişe sau boxe cu mănuşi, cu ventilaţie bună, unde sînt supuse la diferite operaţiuni chimice, conform reţetelor de fabricare. Montarea aparaturii în nişe sau boxe, ca şi efectuarea tuturor operaţiunilor chimice, se execută de operator cu mîinile protejate în mănuşi de autopsie şi cu mănuşi fixate în peretele nişei sau boxei.

Preparate β dure — cum este ^{32}P şi γ moi, cum sînt ^{131}I, ^{198}Au, $^{55+}$ ^{59}Fe etc. Prelucrarea semifabricatelor acestor izotopi radioactivi se face în celule (dulapuri) cu pereţi din plumb de grosime 50—60 mm în care operaţiile se fac cu cleşti de distanţă, iar pentru intervenţii de scurtă durată, cum ar fi răsucirea unui robinet, fixarea unui cauciuc etc. se poate introduce mîna protejată cu mănuşa de cauciuc.

Preparate γ dure, cum sînt ^{24}Na, ^{60}Co ş.a. a căror prelucrare se face numai în camere fierbinţi sau în dulapuri, cu pereţi de protecţie din plumb de minimum 100 mm gro-

sime. Operaţiunile în acest caz se vor executa numai cu instrumente de distanţă.

Amploarea operaţiunilor chimice la care sînt supuşi izotopii radioactivi semifabricaţi este în funcţie de natura şi duritatea radiaţiilor, fiind cea mai mare la emiţătorii β moi şi aproape neînsemnată la preparatele γ dure.

După cum se vede din schemă, o altă parte din izotopii radioactivi sînt folosiţi ca surse pentru construirea de aparate de uz industrial : aparate de gammagrafie, surse de neutroni Sb-Be, aparate indicatoare de nivel, de măsurat grosimi etc.

În ce priveşte prelucrarea produselor semifabricate destinate acestui scop, ea diferă de la caz la caz şi pe cît posibil se caută ca să fie cît mai redusă, prin executarea tuturor prelucrărilor posibile înainte de iradiere.

Obţinerea preparatelor şi combinaţiilor marcate

În obţinerea preparatelor şi combinaţiilor marcate se utilizează operaţii ale chimiei obişnuite, ori metode de radiochimie : precipitări, filtrări, cristalizări, schimb izotopic, schimb ionic pe răşini etc.

Alegerea materiei prime pentru iradiere se face cu mare atenţie, pentru a uşura pe cît posibil obţinerea celor mai multe combinaţii posibile. Astfel pentru obţinerea ^{32}P se întrebuinţează P_2O_5, care se poate transforma uşor în acid fosforic şi în sărurile lui. Din fosforul roşu iradiat se obţine uşor PCl_3 şi PCl_5, dietilditiofosfat de sodiu etc.

De asemenea, pentru obţinerea radiobromului 82 nu se iradiază bromura de sodiu, pentru că odată cu bromul se activează şi sodiul dînd ^{24}Na, care limitează posibilităţile de lucru cu această combinaţie, cu brom marcat. De aceea, se iradiază bromura de bariu, pentru că radiobariul nu prezintă practic o piedică în lucru. Bromura de bariu iradiată se dizolvă în apă distilată, iar soluţia obţinută se trece printr-o coloană cu cationit în forma sodică, potasică sau amonică, spre a se obţine o soluţie de bromură de sodiu, respectiv de potasiu sau de amoniu, marcată cu ^{82}Br.

Unul dintre cei mai importanţi izotopi radioactivi pentru practică este ^{14}C. Ca produs iniţial pentru sinteza preparatelor marcate cu acest izotop radioactiv, apare carbonatul de bariu.

Obţinerea celorlalţi carbonaţi sau bicarbonaţi marcaţi cu ^{14}C, se face prin schimb izotopic folosind CO_2 marcat, obţinut din descompunerea carbonatului de bariu radioactiv. În sintezele organice complexe, ce decurg în mai multe stadii, se tinde, pe cît posibil, să se introducă izotopul radioactiv în ultimele stadii scurtînd numărul de stadii cu produse active.

Acestea fiind spuse despre prepararea izotopilor radioactivi în reactorul nuclear, menţionăm că în tabela 3 sînt daţi principalii izotopi radioactivi şi forma lor chimică, ei urmînd a fi produşi de către IFA în cursul anului 1960. Tabela este numai orientativă ; se pot prepara şi alţi izotopi radioactivi, la cerere.

Tabela 3

IZOTOPII LIVRABILI DE I. F. A. ÎN ANUL 1960

Nr. crt.	Izotop stabil	Abundenţă	Izotopul radioactiv	$T^1/_2$	Forma chimică de livrare
1	2	3	4	5	6
1	^{14}N	99,63	^{14}C	5 720 a	Carbonat de bariu. Carbonat de sodiu
2	^{23}Na	100	^{24}Na	15 o	Clorură de sodiu. Carbonat de sodiu. Bicarbonat de sodiu
3	^{30}Si	3,12	^{31}Si	2,6 o	Siliciu elementar. Bioxid de siliciu
4	^{31}P	100	^{32}P	14,3 z	Fosfor roşu. Fosfat de potasiu. Fosfat de sodiu. Acid fosforic
5	^{35}Cl	75,4	^{35}S	87 z	Sulfat de bariu
6	^{41}K	6,92	^{42}K	12,4 o	Clorură de potasiu. Carbonat de potasiu. Bicarbonat de potasiu
7	^{44}Ca	2,13	^{45}Ca	152 z	Carbonat de calciu
8	^{50}Cr	4,31	^{51}Cr	27,8 z	Azotat de crom. Sulfat de crom
9	^{58}Fe	0,34	^{59}Fe	45 z	Fier metalic. Fier-oxid. Clorură ferică
10	^{59}Co	100	^{60}Co	5,25 a	Cobalt metalic. Azotat de cobalt. Surse pentru gammagrafie
11	^{64}Zn	48,89	^{65}Zn	250 z	Zinc metalic. Clorură de zinc
12	^{75}As	100	^{76}As	26,8 o	Anhidridă arsenioasă
13	^{81}Br	49,49	^{82}Br	1,49 z	Bromură de potasiu
14	^{94}Zr	17,40	^{95}Zr	65 z	Zirconiu metalic. Zirconiu sulfat
15	^{130}Te	34,11	^{131}I	8,14 z	Iod elementar. Iodură de potasiu. Iodură de amoniu
16	^{197}Au	100	^{198}Au	2,7 z	Aur metalic
17	^{202}Hg	29,80	^{203}Hg	47,9 z	Mercur metalic
18	^{123}Sb	42,75	—	60 z	Surse de neutroni Sb-Be

Se menţionează că în etapa a II-a, adică începînd din anul 1961 probabil, lista combinaţiilor marcate se va mări simţitor, mai ales în ce priveşte combinaţiile marcate cu ^{14}C şi ^{35}S.

Izotopii radioactivi pentru medicină şi biologie se vor putea produce începînd din jumătatea a doua a anului 1960. În prima jumătate se vor da mostre pentru încercare şi numai după confirmarea rezultatelor satisfăcătoare, vom putea trece la producţia propriu-zisă.

De asemenea, în etapa a II-a vom putea livra ace de cobalt pentru întrebuinţări medicale.

Tehnologia obţinerii izotopilor în ciclotron, principial este aceeaşi ca la reactor, deosebindu-se mai ales în ceea ce priveşte modul de preparare a ţintelor şi modul de iradiere a lor.

Ţintele pentru ciclotron pot fi aşezate pentru iradiere în exterior sau în interiorul ciclotronului, de unde li s-a dat şi denumirea de ţinte externe sau ţinte interne. O dificultate serioasă la iradierea ţintelor în ciclotron, în special la folosirea curenţilor puternici de ioni, o constituie pulverizarea materialului ţintei, cu deosebire la ţintele interne. Secţiunea fasciculelor interne de particule folosite la iradiere este mai mică de 1 cm^2. Pe această suprafaţă se concentrează o putere de circa 1 kW, la fiecare 100 μ A.

Curenţii medii folosiţi în ciclotron sînt de 250—300 μ A, pentru fasciculele interne şi de 40—50 μ A pentru cele externe.

Spre a evita supraîncălzirea suprafeţelor iradiate, ţintele trebuie răcite şi densitatea de curent micşorată, prin mărirea suprafeţei iradiate. Răcirea ţintelor, atît externe cît şi interne, se poate face cu apă, concomitent cu înclinarea ţintei faţă de direcţia fasciculului de particule, ori cu mişcarea ţintei (rotaţie sau oscilare).

Dacă materialul ţintei are un punct de topire scăzut este necesară izolarea lui de sistemul de vacuum, printr-o pereche de foi subţiri, răcite cu un curent de aer şi închiderea într-o atmosferă de gaz inert (heliu).

Termocupluri la intrarea şi ieşirea apei indică diferenţa de temperatură a apei, dînd posibilitatea aprecierii rapide a mersului bombardamentului şi asupra poziţiei ţintei.

Forma chimică a materialului ţintei este foarte importantă, în special la ţintele interioare. Ţintele metalice pot fi folosite în foi sau depuse în strat pe cupru.

În orice caz se va căuta să se evite întrebuinţarea de ţinte mai groase decît parcursul maxim al particulei. Chiar şi în acest caz se menţionează faptul, că datorită micşorării vitezei particulei pe măsură ce pătrunde în ţintă, iau naştere mai mulţi izotopi diferiţi mai ales în cazurile reacţiilor *(d, xn)*. Ţintele externe pot fi pulverulente, fixate pe suport metalic (de cupru) cu soluţie de silicat de sodiu. O metodă simplă şi eficace pentru ţinte interne este aplicarea unui strat de metaborat al elementului ţintă pe o placă de cupru.

După iradiere, ţintele se supun prelucrării chimice pentru separarea şi purificarea radioelementului obţinut, folosind principial aceleaşi operaţii ca cele expuse la reactor.

Durata iradierii se calculează în funcţie de randamentul reacţiei nucleare respective, randamente care se găsesc în tabele, pentru particule de diferite energii folosite.

În ceea ce priveşte prepararea izotopilor în ciclotronul I.F.A. se menţionează că aceasta nu este prevăzută a se face în prima etapă adică în anul 1960. Ea va începe mai tîrziu, urmînd ca în decursul anului 1960 să se facă toate pregătirile necesare preparării şi punerii la punct a metodelor de prelucrare.

APLICAREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN CERCETAREA CHIMICĂ

Dr. Silvia Ionescu

Introducerea metodelor trasoare în cercetarea chimică se bazează pe identitatea proprietăţilor chimice ale izotopilor radioactivi cu acelea ale izotopilor stabili ai aceluiaşi element. Metoda indicatorilor radioactivi constă în adăugarea unei cantităţi infime de izotop radioactiv la amestecul natural de izotopi ai săi inactivi. Cum proporţia de izotopi activi şi inactivi se menţine pe tot parcursul reacţiilor sau al fenomenelor observate, raportul activităţilor din două porţiuni cercetate ne dă raportul concentraţiilor în care intră elementul studiat. Amestecul poate fi urmărit pe baza activităţii sale cu o sensibilitate care merge pînă la numărarea atomilor individuali şi care depinde de aparatul folosit la înregistrarea activităţii (camere de ionizare, contori Geiger-Müller, contori de scintilaţie, plăci fotografice). Metoda indicatorilor radioactivi este şi specifică, deoarece fiecare izotop radioactiv se caracterizează printr-un timp de înjumătăţire bine determinat prin felul şi energia radiaţiilor emise.

Metoda indicatorilor radioactivi este aşadar deosebit de indicată acolo unde se urmăresc cantităţi minime de substanţe : în impurităţile din substanţele spectroscopic pure, în măsurarea solubilităţii precipitatelor greu solubile, a presiunii de vapori a substanţelor nevolatile, în studii de coprecipitare şi cocristalizare, de incluziuni, de reacţii de suprafaţă, de cataliză, în depunerile electrolitice, în procesele de metabolism în materia vie şi încă în alte multe procese în care se identifică urme de substanţe.

Istoria aplicării trasorilor izotopici în studiul chimiei anorganice este marcată prin trei perioade distincte. Pînă în anul 1934 se puteau folosi în urme, pentru a trasa mişcarea atomilor în timpul reacţiei, numai elementele grele care prezentau radioactivitate naturală.

Acestea însă intră puţin în compoziţia compuşilor uzuali şi utilizarea metodei trasoare a fost limitată. Totuşi în prima perioadă s-a aplicat metoda schimbului izotopic, a diluţiei izotopice (Hevesy 1932) şi metoda autoradiografică.

Descoperirea radioactivităţii artificiale în anul 1934 a înzestrat chimia cu izotopi radioactivi ai elementelor uzuale. Totuşi, sursele slabe de neutroni, cu fluxuri mici au produs numai izotopii artificiali de viaţă scurtă ^{38}Cl (38 min), ^{80}Br(4,4h), ^{131}I(8,1d), ^{35}S(87d), ^{56}Mn (2,6h), ^{76}As(26h) şi ^{32}P(14d). Pe de altă parte, instrumentele de detectarea radiaţiilor ionizante emise de aceşti izotopi nu aveau sensibilitatea celor de astăzi. Între timp însă s-a dispus de izotopi stabili ca ^{2}D şi ^{18}O pentru cercetări trasoare şi s-a dezvoltat spectrometria de masă pentru analiza compoziţiei izotopice. Atît de multe lucrări s-au făcut cu deuteriu, încît în 1937 s-a ţinut un simpoziom dedicat în întregime chimiei acestui izotop. Majoritatea lucrărilor au aparţinut lui Reitz şi Seaborg.

După 1945, utilizarea cu succes a reactorului nuclear şi continua dezvoltare a acceleratorilor de particule a dat posibilitatea de acţionare cu fluxuri mari. În această perioadă şi după aceea, izotopii de viaţă lungă ca şi cei de viaţă scurtă au ajuns disponibili în comerţ. Acest fapt, unit cu producerea utilajului sensibil de detecţie a radiaţiilor ionizante, marchează începutul perioadei a treia. Exploatările calitative de odinioară au devenit studii cantitative şi amănunţite. Metodele greoaie, neprecise, au devenit metode sensibile şi rapide. Lipsa de izotopi radioactivi a celor mai uzuale elemente, oxigenul şi azotul, a fost oarecum suplinită prin răspîndirea în comerţ a izotopilor stabili ^{18}O, ^{15}N şi a spectrometrelor de masă necesare măsurătorilor compoziţiei izotopice a izotopilor stabili.

Întrebuinţarea indicatorilor radioactivi în analiza chimică se generalizează tot mai mult. Cu ajutorul acestora se face controlul metodelor analitice existente şi se dozează urme de elemente. S-a născut o ştiinţă nouă de dozare a micilor cantităţi de substanţe — radiometria — care se bazează pe înregistrarea proprietăţilor radioactive şi care în bună parte analizează probele lăsîndu-le neschimbate.

În cele ce urmează, vom încerca să schiţăm cîteva dintre metodele radiochimice mai folosite.

a) Controlul metodelor analitice bazate pe precipitări, centrifugări sau filtrări se face astăzi comod cu ajutorul indicatorilor radioactivi. Substanţa care trebuie să precipite este marcată ; dacă precipitarea ei este incompletă, filtratul este inactiv. O coprecipitare se controlează marcînd microcomponentul. Dacă rămîne activitate în soluţie, coprecipitarea nu este totală, iar dacă precipitatul este inactiv, nu coprecipită. Astfel cobaltul se dozează din soluţie clorhidrică prin precipitare la 70°C cu β-nitrozo-α-naftol sau α-nitrozo-β-naftol. S-au făcut măsurători cu cobalt radioactiv ; soluţia rămasă după filtrare a indicat în primul caz 0,17 mg Co/l, iar în al doilea 1,5 mg Co/l.

În acelaşi mod s-a studiat separarea platinei de iridiu şi de aur, separarea pămînturilor rare, distribuţia unor ioni între soluţii şi adsorbanţi etc. Svedova controlat prin această metodă precipitarea plumbului ca oxiclorură, apoi separarea calciului şi a magneziului sub formă de oxalaţi. Miller, Neiman şi Sasonov au studiat coprecipitarea stronţiului cu $BaCr_2O_4$. În acelaşi mod se determină şi solubilităţile precipitatelor puţin solubile.

b) Se fac *analize radiometrice,* adică analize cu reactivi izotopici radioactivi. Se determină iniţial activitatea specifică a reactivului care se adaugă în exces. Se cunoaşte concentraţia sa iniţială C_0, corespunzătoare activităţii iniţiale Λ_0 imp/ml. După precipitare, se măsoară activitatea finală a filtratului Λ_f imp/ml $\frac{\Lambda_0}{\Lambda_f} = \frac{C_0}{C_f}$ în care C_f este concentraţia unităţii de volum din lichidul filtrat. Cunoscînd numărul de cm^3 folosiţi în reacţie, N, se deduce cantitatea de reactiv, consumată în reacţia de precipitare : $(C_0 - C_f)\ N$.

Metodele acestea radiometrice se pot face volumetric ; este cazul titrărilor radiometrice. Astfel se dozează magneziul, plumbul, argintul, uraniul. De asemenea, s-au realizat dozări radiometrice de substanţe organice. Bioxidul de carbon rezultat din combustie se culege în $Ba(OH)_2$ căruia i se determină activitatea. În 1953 Blackburn şi Robson au dozat aminoacizi prin complecşii pe care-i formează cu săruri de cupru marcate. Cu bromuri marcate se dozează numărul de duble legături ale acizilor graşi. Solubilitatea ditizonei în apă s-a măsurat adăugînd soluţiei saturate de ditizonă o sare de argint marcată şi extrăgînd complexul cu cloroform.

Congresele internaţionale din ultimii ani ţinute la Paris în 1957 şi la Geneva în 1958 arată stadiul înaintat al acestor cercetări. Lucrările lui V. I. Kuznețov asupra precipitării complecşilor expun coprecipitări în raportul de concentraţii 1 : 10^{13} (0,0001 γ Nb/l). Aceste lucrări ajung la interpretări fizicochimice deosebite cum ar fi folosirea coprecipitanţilor organici în studiul mecanismelor de reacţie în soluţii foarte diluate.

c) Analiza prin diluţie izotopică se foloseşte pentru determinarea unui component existent în cantitate mică într-un amestec de masă mare. Supus unei separări obişnuite, elementul căutat se pierde prin adsorbţie sau prin formare de coloizi. Prin diluţia izotopică se adaugă în amestecul total o cantitate oarecare

dintr-un izotop radioactiv de activitate specifică cunoscută a elementului de determinat, astfel încît să i se schimbe compoziţia izotopică. Se amestecă bine pînă la omogenizare perfectă. Se separă o porţiune din amestec, se izolează elementul urmărit şi i se determină din nou activitatea specifică finală. Numărul care indică variaţia activităţii specifice dă raportul în care s-a diluat izotopul radioactiv, deci raportul maselor amestecate : $\frac{\Lambda_0}{\Lambda_f} = \frac{M_2}{M_1}$ în care M_1 reprezintă masa de izotop radioactiv adăugat, iar M_2 cantitatea de molecule izotopice nemarcate, prezente iniţial în sistemul studiat.

Această metodă a fost aplicată prima dată de H e v e s y în 1932 la determinarea plumbului din minereuri, folosind ThB ca izotop al acestuia. În acelaşi mod s-au determinat cantităţi de potasiu din amestecuri de metale alcaline, uraniul, toriul şi xenonul din minereuri. Prin această metodă se determină totodată compoziţia izotopică a elementelor din natură. În acest caz compoziţia izotopică se măsoară cu spectrografe de masă şi nu este nevoie de o separare chimică.

Metoda diluţiei izotopice a găsit largi aplicări în cercetările biologice la determinarea volumului de sînge dintr-un animal, a cantităţii de fosfaţi, de fier şi de crom din globulele roşii, la determinarea apei din organisme, a lichidului intra şi extracelular etc.

d) Metoda de analiză prin radioactivare expune amestecul din probă unui flux de neutroni. Diferiţii constituenţi se activează şi se manifestă prin activităţi cu timpuri de înjumătăţiri sau energii ale radiaţiilor specifice fiecărui izotop activ format. Se trasează curbe de dezintegrare compuse, urmărind variaţia activităţii totale a probei iradiate în timp şi descompunînd aceste curbe în componentele sale. Extrapolînd fiecare componentă log Λ în funcţie de timp la timpul zero, cînd proba a fost scoasă din reactor, se poate calcula şi cantitatea de izotop formată. Din relaţia $N = \frac{N^*\lambda}{\Phi\,\tau(1-e^{\lambda t})}$ în care N^* este numărul de atomi activaţi, λ—constanta de dezintegrare, Φ—fluxul de neutroni pe cm^2 şi secundă, τ — secţiunea de reacţie cu netroni, iar t—timpul de iradiere, se poate calcula N, numărul de atomi prezenţi în proba expusă.

Metoda aceasta are o serie de variante. Se pot face măsurători absolute după cum s-a expus mai sus, dacă fluxul de neutroni este constant în tot timpul iradierii şi dacă activitatea $\Lambda = N^*\lambda$ se poate măsura absolut cu instrumentul de detecţie folosit. Se pot face măsurători relative cînd se alcătuiesc probe standard cu compoziţii asemănătoare cu probele de cercetat. Se compară activităţile găsite ; $\frac{\Lambda_{st}}{\Lambda_{pr}} = \frac{M_{st}}{M_{pr}}$ în care M_{pr} este masa elementului din standard, iar M_{pr} masa elementului în probă.

Uneori, după ce s-a activat proba, se fac separări chimice pentru fiecare element aflat în probă, adăugîndu-se antrenor ca să fie cantitate suficientă pentru lucru. Se determină activităţile fiecărui izotop în parte. Alteori se activează timp scurt şi se obţin izotopi de viaţă scurtă, a căror activitate se măsoară împreună ; se iradiază timp de zeci de ore, se aşteaptă dezintegrarea izotopilor de viaţă scurtă şi se măsoară activitatea izotopilor de viaţă medie. Alte porţiuni din probă se iradiază mai multe zile, se aşteaptă dezintegrarea izotopilor de viaţă scurtă şi medie şi se măsoară activitatea izotopilor de viaţă lungă. În acest mod, se renunţă la separările chimice ale izotopilor radioactivi, destul de greu de manipulat.

Această metodă se caracterizează printr-o sensibilitate de neatins prin nici una din metodele cunoscute anterior. Se pot determina curent cantităţi de elemente de 10^{-10} — -10^{-12} g şi uneori chiar 10^{-16} g. Este metoda prin care se determină puritatea semiconductorilor, a substanţelor spectroscopic pure, a elementelor cărora li se determină secţiunile de reacţie nucleară.

D. I. I a c o v l e v a determinat astfel urme de pămînturi rare din minereuri (Geneva 1958), S c h w a r t z — urmele de elemente din siliciul şi germaniul semiconductor. La Moscova sînt laboratoare speciale (prof. U. I. A l i m a r i n) pentru aplicarea şi perfecţionarea acestor metode. Prin analizarea energiei radiaţiilor emise de izotopii activi cu ajutorul spectrometriei γ, rezultatele devin foarte sigure şi nu mai cer separări chimice ale probelor activate.

e) Analiza prin transparenţă în neutroni se foloseşte pentru elementele de la începutul sistemului periodic H, Li, B, C, O etc. care au fie secţiuni mici de captură pentru neutroni, fie izotopi de viaţă foarte scurtă. Ele însă prezintă secţiuni totale (captură + difuzie) destul de mari. De aceea, pentru analiza acestor elemente, se foloseşte măsurarea transparenţei lor pentru diferite fluxuri de neutroni.

Proba de analizat se aşază într-un flux de neutroni monocinetici pe care îi absoarbe şi îi difuzează. Scăderea intensităţii fluxului este proporţională cu cantitatea de element din probă. Metoda constă în măsurarea directă a fluxului de neutroni Λ_0 şi apoi a fluxului transmis prin probă Λ. Aceasta se face fie cu ajutorul unui contor cu B F_3 [reacţia (n, α) şi înregistrarea particulelor α], cît şi cu ajutorul unor sonde de Zn, de Au, de Ag

sau de Dy_2O_3, care se activează proporţional cu fluxul de neutroni pe care-l primesc ;

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \tau = \text{transparenţa şi } \ln \frac{1}{\tau} = n\sigma x,$$

în care :

n este numărul de atomi absorbanţi şi difuzanţi dintr-un cm^3 din probă, σ — secţiunea de reacţie, iar x — grosimea probei.

Metoda s-a aplicat cu succes la dozarea hidrogenului din uleiurile fluocarbonate, a borului, a silicaţilor, a cadmiului în zinc, a unor pămînturi rare din minereuri etc. Pe suporturi transparente pentru neutroni s-a măsurat astfel grosimea depunerilor electrolitice de Au, Ag, Rh, Cd, Mn etc.

f) *O altă metodă pentru determinarea* raportului C/H cuprins într-o mostră constă în *măsurarea absorbţiei razelor* β care depinde de raportul Z/A al elementului considerat. Cum această valoare este unitate la hidrogen şi $\frac{1}{2}$ la carbon, probele bogate în hidrogen vor absorbi mult mai puternic razele β. Ca sursă poate servi ^{204}Tl sau ^{90}Sr. Unind aceste măsurători cu determinări de densitate, se poate spune ce procent de hidrogen şi de carbon se află în hidrocarburile analizate, cu o precizie de 0,02 %.

g) Se fac, de asemenea, determinări cantitative de elemente prin *determinarea energiei maxime a radiaţiei β* retiodifuzate care este cu atît mai mare cu cît Z al materialului difuzant este mai ridicat. Această constatare stă la baza unei metode analitice simplă şi rapidă de determinare a unor elemente cuprinse în aliaje : Nb în Cr, W în Fe etc. Dispozitivul constă într-o probă de aliaj A susţinută pe un inel de plexiglas I în faţa căruia se află sursa de raze β, S, aşezată pe un absorbant pentru raze β, b şi pe unul de Pb care opreşte radiaţiile directe să ajungă în contorul C. În faţa contorului se află un filtru de aluminiu care opreşte componenţa moale retiodifuzată. Lucrînd cu probe etalon s-au reuşit măsurători în serie de Nb în Cr, cu eroare mai mică de 2 %. Intensitatea radiaţiei înregistrată în contor creşte liniar cu conţinutul în Nb al aliajului.

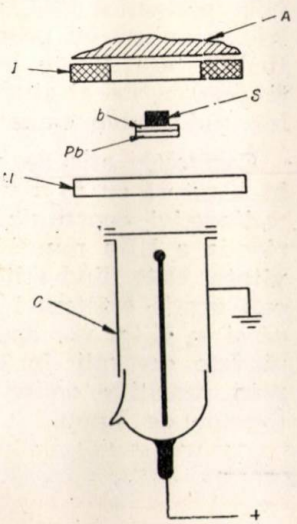


Fig. 1. Creuzet filtrant din plexiglas în mărime naturală.

h) Răspîndirea metalelor în aliaje sau a oricărui microcomponent se realizează „*marcînd*" *microcomponentul şi făcînd înregistrare* pe o placă fotografică *(autoradiogramă)*. La fel se poate urmări difuzia sau autodifuzia unui element într-un monocristal sau într-un agregat policristalin. În acest scop sînt de preferat radiaţiile α şi β. Radiaţiile dure interacţionează bine cu bromura de argint de pe placă numai după ce şi-au pierdut o bună parte din energia lor. Ele se folosesc cu succes la înregistrarea defectelor din piesele metalice (defectoscopie γ).

i) În seria de realizări care nu s-ar fi constatat în absenţa izotopilor radioactivi se poate număra şi *schimbul izotopic*. O reacţie de schimb are loc cînd atomii unui element dat interschimbă între două sau mai multe forme chimice ale acestui element. Procesul nu poate fi detectat decît prin metoda atomilor marcaţi. De exemplu :

$$Fe\,(fenol)_3^{2+} + Fe^{*2+} \rightleftharpoons Fe^{*}\,(fenol)_3^{2+} + Fe^{2+}$$

Atomii radioactivi dispar treptat din speciile Fe^{2+} şi apar în speciile $Fe\,(fenol)_3^{2+}$. Acest transfer se continuă pînă ce se stabilesc concentraţii egale de Fe* în ambele specii. Este natural să ne închipuim că acest transfer continuu are loc şi în absenţa atomilor de fier marcaţi, cu izotopi stabili ai fierului, însă nu poate fi intuit. Prin viteza acestor procese, cît şi prin echilibrul care se atinge în schimbul izotopic se pot trage concluzii asupra structurii moleculelor, a naturii legăturilor chimice şi a mecanismului de reacţie. Astfel schimbul atomilor legaţi electrovalent este mult mai rapid şi total (50 %), pe cînd cei legaţi covalent se schimbă puţin şi lent. Viteza de schimb în procesele cu atomi marcaţi este de dorit să fie extrem de mică în timpul experienţei sau schimbul să nu aibă loc, pentru a nu influenţa procesele urmărite. Prin urmare, cercetările de schimb izotopic formează baza studiilor cu trasori.

Indicatorii radioactivi ne ajută să calculăm constante de viteză de reacţie, să stabilim anumite mecanisme de reacţie necunoscute, să determinăm cu precizie formule structurale îndoielnice, identitatea sau neidentitatea unor atomi din molecule, rearanjări moleculare, procese de electrozi, fenomene de suprafaţă, comportarea elementelor şi a soluţiilor în diluţii extreme, să lămurim procesele de cataliză etc.

Numărul acestor metode creşte pe fiecare zi. Varietatea aplicării izotopilor radioactivi se poate constata din volumele tot mai mari şi mai numeroase care apar după congresele internaţionale de izotopi radioactivi. Un capitol special îl ocupă chimia carbonului 14. El se prepară din compuşi cu azot prin reacţia $^{14}_{7}N\ (n,p)\ ^{14}_{6}C$. Compuşii săi se prepară fie în laborator pornind de la CO_2 şi $BaCO_3$, fie prin biosinteză. Studii făcute de Calvin

asupra biosintezei hidraţilor de carbon arată un ciclu complicat prin care are loc transformarea CO_2 în glucoză. Cu ajutorul ^{14}C s-au studiat procesele enzimatice, distribuţia anumitor atomi de carbon de-a lungul lanţurilor hidrocarbonate, poziţia anumitor duble sau triple legături ; s-au stabilit multe mecanisme de reacţie şi formule structurale. Chimia organică a lămurit multe probleme prin aplicarea ^{14}C în studiile sale. La acestea se adaugă introducerea în moleculă a tritiului şi a altor elemente ca ^{32}P, ^{35}S sau ^{131}I la moleculele organice. Biochimia ca şi medicina, şi-au deschis prin aceste aplicări domenii noi de cercetare.

Acţiunea chimică a radiaţiilor ionizante a creat capitolul de chimie a radiaţiilor. Reacţiile chimice provocate de reacţiile ionizante atît în medii apoase cît şi în alţi solvenţi, în gaze sau în solide sînt departe de a fi lămurite. Totuşi unele aplicaţii importante se practică în mod curent.

Astfel, se fac polimerizări de etilenă, de meta-acrilat de metil, grefări de polimeri. Se schimbă proprietăţile polimerilor înalţi prin iradieri cu doze bine calculate ; aceştia capătă rezistenţa mecanică a metalelor şi se întrebuinţează ca materiale de construcţie. Se oxidează parafine, benzen, se transformă hidrocarburi ca în pirioliză, eliminînd hidrogen. Acizii se decarboxilează în absenţa aerului, iar aminele se dezaminează. Este o largă varietate de transformări chimice, de oxidări şi reduceri care pot avea loc sub influenţa anumitor doze de radiaţie. Ele se explică în bună parte prin teoria radicalilor. În medii apoase rezultă radicali OH din unirea cărora rezultă H_2O_2 şi HO_2, una din cele mai oxidante entităţi cunoscute. Chimia radiaţiilor pune interesante probleme teoretice şi practice, importante şi pentru securitatea la lucru cu izotopii radioactivi.

De altfel fiecare dintre exemplele citate aici reprezintă un capitol larg, discipline care arată ramificaţii cu diferite aspecte ale utilizării şi aplicării fenomenelor nucleare şi ale izotopilor formaţi. După cum chimia moleculară s-a dezvoltat strîns legată de fizica moleculară păstrîndu-şi totuşi caracterul autonom, tot aşa chimia nucleară se afirmă alături de fizica nucleară păstrîndu-şi problemele proprii şi metodele sale de lucru.

Din reacţiile nucleare care au loc între particulele bombardante şi molecule, atomul reactivat în momentul emisiei unei cuante γ sau a unei particule suferă un recul, a cărui energie îl face să părăsească molecula iniţială. Acest atom fierbinte suferă ciocniri cu fragmentele sau moleculele vecine, provoacă noi fragmente şi după ce pierde o bună parte din energia sa, ajunge în domenii de energii termice şi se recombină cu fragmentele din imediata sa vecinătate. Astfel ia parte la microsinteze formînd surprinzător de multe varietăţi de molecule marcate. Chimia atomilor de recul este domeniul de cercetare creat de reacţiile nucleare.

Prin reacţii nucleare variate, prin bombardare cu particule uşoare *(p, n, α)*, cît şi cu nuclee grele (N, C, O), s-a obţinut o serie de atomi noi, completînd locurile goale din sistemul periodic al lui Mendeleev : tehneţiul (43), prometiul (61), astatiniul (85) şi cele 10 transuraniene cu proprietăţi asemenea pămînturilor rare. Toate aceste elemente au putut fi descoperite şi studiate graţie proprietăţilor lor radioactive caracteristice.

Capitolele atît de variate şi de dezvoltate în legătură cu formarea şi aplicarea izotopilor radioactivi constituie numai un început. Perioada a III-a numără numai 13 ani de activitate. Date fiind atîtea fenomene care se percep graţie existenţei lor, este uşor de înţeles că şi în viitor vor apare mai numeroase şi mai variate domenii în care izotopii radioactivi, prin radiaţiile emise, vor constitui baza metodelor de lucru.

RADIAŢIILE IONIZANTE, INIŢIATOR AL REACŢIEI DE OXIDARE A PARAFINEI

A. Drăguţ, G. Ioanid, I. Drimuş şi D. Stoian, V. Dumitrescu

Institutul de Cercetări Chimice Institutul de Fizică Atomică

Iniţierea reacţiei de oxidare a hidrocarburilor începînd cu cele inferioare şi pînă la C_{34} cu ajutorul radiaţiilor ionizante a constituit obiectul multor lucrări [1—8]. Experienţele au fost făcute atît pe indivizi chimic puri [2,4], cît şi pe parafină tehnică [3,5—8] la temperaturi variind între 0—160°C în prezenţa oxigenului şi la diverse doze de iradiere. Rezultatele obţinute au arătat că la temperaturi joase (0—60°C) [2] reacţia de oxidare iniţiată de radiaţiile ionizante nu are loc în lanţ, dovadă randamentele mici de produşi oxigenaţi ce se obţin.

Prin creşterea temperaturii la 127—160°C [3—8] reacţia de oxidare iniţiată de radiaţiile ionizante se propagă în lanţ şi capătă un pronunţat caracter autocatalitic.

Rezultatele cercetărilor de laborator publicate anterior de colectivul prezentei lucrări, cum şi importanţa industrială a procesului de oxidare pentru obţinerea produşilor oxigenaţi atît de necesari, au îndreptăţit continuarea lucrărilor iniţierii reacţiei de oxidare cu ajutorul radiaţiilor în direcţia aplicării la un stadiu superior laboratorului.

În urma lucrărilor efectuate în laborator s-au putut trage concluzii generale în privinţa variaţiei indicilor de aciditate şi saponificare în funcţie de diverşi parametri ca doză debit, temperatură şi doză totală. În fig. 1 sînt prezentate curbele indicilor de aciditate funcţie de creşterea dozei totale de temperatură şi de doza debit.

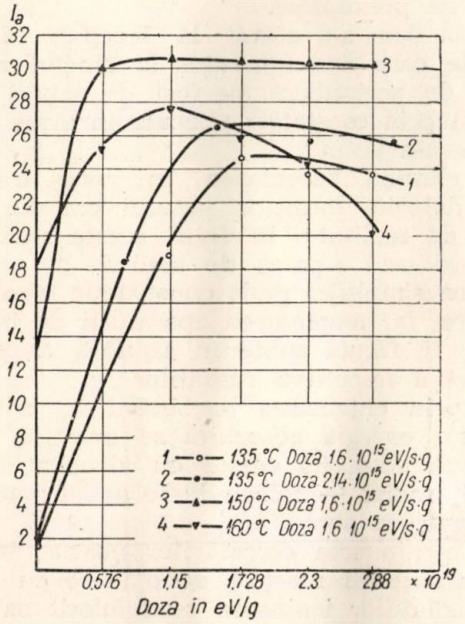


Fig. 1. Variaţia indicilor de aciditate funcţie de doza totală, doza debit şi temperatură.

Din curbele *1* şi *2* se vede că la doza debit mai mare (curba *2*) indicele de aciditate după cele opt ore de reacţie este mereu mai mare decît în cazul dozei debit mai mici (curba *1*).

Creşterea dozei debit de la $1,6 \cdot 10^{15}$ eV/s.g la $2,14 \cdot 10^{15}$ eV/s.g deşi nu aduce o creştere prea mare a indicelui de aciditate (doar două unităţi) are o mare influenţă, în ceea ce priveşte scurtarea timpului de iradiere; astfel pentru valoarea maximă a indicelui de aciditate de 24,7 mg KOH/g substanţă în cazul dozei debit de $1,6 \cdot 10^{15}$ eV/s.g, pentru care sînt necesare trei ore de iradiere, dacă am lucra cu doza debit de $2,14 \cdot 10^{15}$ eV/s.g. am obţine aceeaşi valoare a indicelui de aciditate la o doză totală de aproximativ $1,2\ 10^{19}$ eV/g, ceea ce înseamnă 1 oră şi 30 min iradiere.

Deci, cu cît doza debit este mai mare, cu atît timpul de iradiere se scurtează ceea ce presupune folosirea de surse de radiaţii cît mai puternice.

Din curbele din fig. 1 se vede, de asemenea, foarte clar influenţa temperaturii. Cu creşterea temperaturii de la 135°C la 150°C indicele de aciditate creşte şi el (curbele *1,3*), dar dacă mărim temperatura în continuare la 160°C indicele de aciditate (curba *4*) scade, ca urmare a diverselor reacţii secundare ca decarboxilare şi altele ce conduc la formarea de produşi nedoriţi cum sînt oxi- şi cetoacizii.

În privinţa indicilor de saponificare ale căror curbe sînt reprezentate în fig. 2, se pot trage aceleaşi concluzii ca şi în cazul indicilor de aciditate în ceea ce priveşte influenţa diverşilor parametri. O constatare care confirmă cele arătate anterior este că la temperatura de 160°C indicele de saponificare creşte, pe cînd la temperaturi mai joase scade. Aceasta confirmă că reacţia de esterificare se intensifică la această temperatură, dar nu în asemenea grad ca să explice scăderea accentuată a indicelui de aciditate (curba *4* din fig. 1) dovedind că au loc şi alte reacţii secundare.

Rezultatele experienţelor prezentate în fig. 1 şi 2 au avut o durată de opt ore, iar oxidările s-au făcut cu oxigen pur pentru ca efectul radiaţiilor să fie mai uşor pus în evidenţă, uşurînd astfel studierea influenţei diverşilor parametri asupra reacţiei de oxidare.

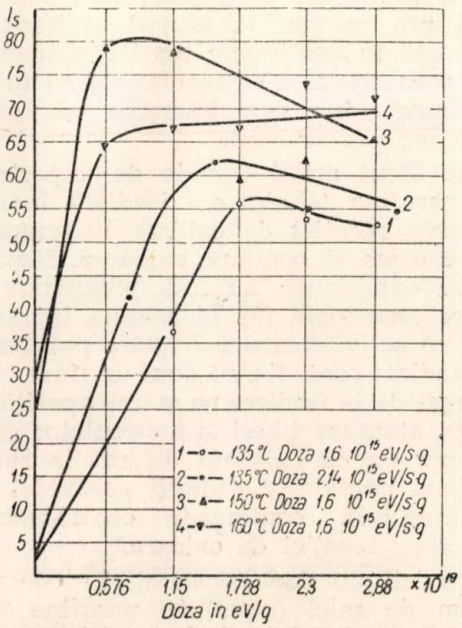


Fig. 2. Variaţia indicilor de saponificare funcţie de doza totală, doza debit şi temperatură.

În continuare s-au făcut tot în laborator şi cu aceleaşi condiţii de doză debit, doză totală şi temperatură, o altă serie de experienţe de lungă durată (15—19 ore) cu barbotare de aer pînă la indicele de aciditate în jur de 70 mg KOH/g substanţă.

Tabela 1

Exp. nr. 9	1 Condiţiile de reacţie					2 Indice aciditate, mg KOH/g substanţă	3 Indice saponificare mg KOH/g substanţă
	Temperatura, 4 °C	Doză debit, 5 eV/s.g	Timp de iradiere, 6 h	Doza totală, 7 eV/g	Timp de reacţie 8 h		
I	135	$1{,}6 \cdot 10^{15}$	2	$1{,}15 \cdot 10^{19}$	19	80,00	154,5
II	135	$1{,}6 \cdot 10^{15}$	2	$1{,}15 \cdot 10^{19}$	17	74,30	149,0
III	135	$1{,}6 \cdot 10^{15}$	2	$1{,}15 \cdot 10^{19}$	15	62,15	133,6

În tabela 1 se dau rezultatele acestor experienţe.

Din această tabelă se vede că se poate ajunge în condiţii de bună dispersie a aerului în vasul de reacţie (frită G—1) la indici de aciditate destul de ridicaţi.

Efectul de preiradiere

În momentul în care s-a pus problema realizării pilotului de iniţiere a reacţiei de oxidare a parafinei, au apărut o serie de dificultăţi legate de forma vasului de oxidare în care trebuia introdusă sursa de radiaţii, sursă de radiaţii mult mai intensă, care punea probleme dificile de securitate a personalului. Soluţia de laborator transpusă în pilot sau industrial prezenta astfel incoveniente care puteau fi înlăturate dacă parafina iradiată fără barbotarea aerului în timpul iradierii putea fi oxidată în continuare imediat sau după un timp oarecare fără ca rezultatele să difere de experienţele în care iradierea şi oxidarea aveau loc concomitent.

S-au făcut astfel o serie de experienţe în care parafina tehnică era iradiată înainte de începerea reacţiei de oxidare la temperatura la care urma să continue oxidarea. Rezultatele acestor experienţe au fost prezentate într-o lucrare anterioară [6]. În această lucrare spuneam că activitatea remanentă a parafinei tehnice iradiate poate fi pusă după un timp mai îndelungat de la iradiere pe seama apariţiei radicalilor, atomilor liberi şi moleculelor excitate, care pot da cu oxigenul difuzat la suprafaţa parafinei peroxizi şi radicali peroxidci aceştia constituind în continuare centri activi la amorsarea reacţiei de oxidare.

Peroxizii au fost constataţi în concentraţii extrem de mici (urme) în parafina iradiată în prezenţa aerului, şi deci iniţierea reacţiei de oxidare nu se poate pune pe seama lor.

S-au făcut experienţe în care iradierea parafinei se efectua în absenţa oxigenului. Parafina astfel iradiată era supusă în continuare oxidării în condiţiile celorlalte experienţe şi rezultatele obţinute au fost asemănătoare. Aceasta arată că iniţiatorii reacţiei de oxidare sînt radicalii liberi care prin răcirea imediată a parafinei după iradiere pot fi păstraţi vreme mai îndelungată, concentraţia lor însă scade cu timpul.

Parafina iradiată înainte de începerea reacţiei de oxidare a fost numită parafină preiradiată, iar activitatea remanentă a acesteia, efect de preiradiere.

După cum s-a arătat la început, considerentele care ne-au condus la studiul acestui efect de preiradiere au fost de natură practică şi prin constatările făcute în urma cercetărilor s-a putut :

a) elimina barbotarea în zona iradierii, care datorită formelor vasului era destul de greu de realizat ; în felul acesta stadiul de iradiere este separat de stadiul de oxidare ceea ce simplifică mult construcţia vasului de oxidare, iar amplasarea aparaturii de iradiere poate fi făcută subteran uşurînd asigurarea protecţiei împotriva radiaţilor ;

b) prin eliminarea barbotării în zona de iradiere energia absorbită se măreşte, ştiind că doza absorbită creşte cu densitatea mediului iradiat — folosindu-se astfel mai complet puterea sursei.

În continuarea cercetărilor noastre în problema iniţierii reacţiei de oxidare cu ajutorul radiaţiilor ionizante s-au folosit ca surse de radiaţii produşi de fisiune de la reactorul nuclear. Experienţele — atît iradierea, cît şi oxidarea parafinei — s-au efectuat în stadiul pilot.

Descrierea lucrărilor efectuate în pilot

În urma rezultatelor obţinute în laborator [5—7] în ceea ce priveşte iniţierea reacţiei de oxidare a parafinei tehnice cu ajutorul radiaţiilor ionizante s-a trecut la realizarea în stadiu pilot a acestei experimentări, folosind ca sursă de radiaţii produşii de fisiune de la reactorul nuclear.

Condiţiile de lucru

a) Instalaţia folosită pentru iradierea parafinei întrebuinţată în lucrările noastre este cea reprezentată în fig. 3 şi se compune din :

(*1*) conteiner de transport ; (*2*) casetă cu barele de uraniu în poziţie de repaos ; (*3*) protecţie de plumb ; (*4*) protecţie de beton ; (*5*) tub de ghidaj ; (*6*) loc pentru termore-

gulator şi termocuplu ; (7) rezistenţe pentru încălzire ; (8) vas de iradiere ; (9) casetă cu barele de uraniu în poziţie de lucru ; (10) pompă ; (11) vas preîncălzitor ; (12) ventil de luat probe ; (13) conductă pentru aerisire ; (14) protecţie de beton ; (15) mecanism de lansare a casetei ; (16) dopul conteinerului.

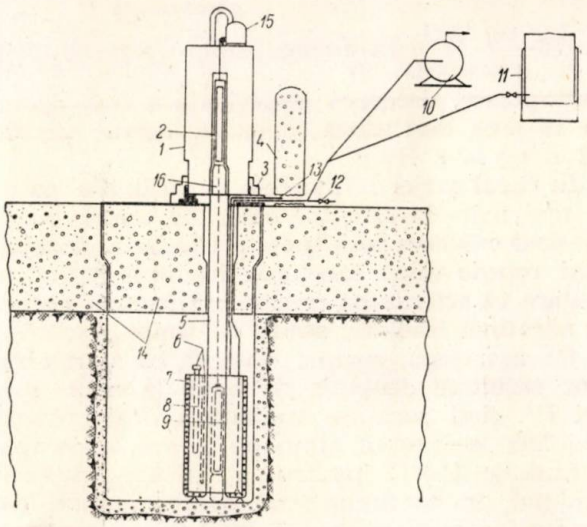


Fig. 3. Instalaţia de iradiere a parafinei cu produse de fisiune.

Parafina topită în preîncălzitorul (11) curge prin conducta încălzită în vasul de iradiere (8) încălzit şi el de o rezistenţă electrică (7).

Temperatura parafinei este reglată cu ajutorul unui termometru de contact (6). La în-

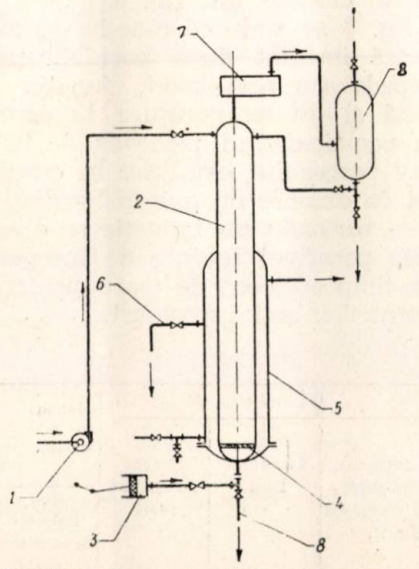


Fig. 4. Instalaţia de oxidare pilot a parafinei preiradiate.

ceperea iradierii caseta (2) a fost coborîtă din conteinerul de transport în poziţia de lucru (9) în centrul vasului de iradiere. Operaţia s-a făcut mecanic de la distanţă. Prin crearea de suprapresiune prin conducta de aerisire (13) s-au luat probe pentru oxidare prin ventilul (12). La terminarea iradierii parafina a fost evacuată cu ajutorul pompei (10) într-un vas de transport.

Instalaţia poate funcţiona atît continuu cît şi discontinuu.

După cum se vede iradierea parafinei s-a efectuat în absenţa barbotării aerului, fiind în continuare supusă oxidării într-o instalaţie pilot de capacitate 150 kg (reprezentată în fig. 4).

Parafina topită a fost introdusă cu ajutorul pompei (1) în vasul de oxidare (2) unde s-a început oxidarea prin barbotarea aerului cu ajutorul compresorului (3) printr-o sită metalică (4).

Încălzirea oxidorului s-a efectuat prin introducerea aburului supraîncălzit în mantaua (5), reglarea temperaturii realizîndu-se cu ajutorul unui ventil acţionat de un termoregulator ce permite introducerea unei cantităţi mai mari sau mai mici de abur. Gazele care ieşeau de la oxidare au fost răcite în condensatorul (7) fiind trecute mai departe în vasul (8) de unde se asigura posibilitatea recirculaţiei uleiului de condensă.

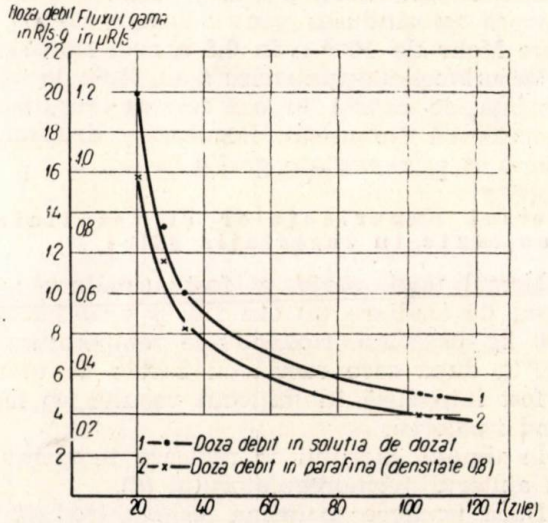


Fig. 5. Scăderea dozei debit funcţie de timp.

Prin ventilul (6) se pot lua probe în timpul experienţei fără dereglarea regimului de funcţionare al procesului, iar ventilul (8) serveşte la evacuarea produsului oxidat obţinut.

Materia primă utilizată la oxidare a fost o parafină tehnică obţinută în urma procesului de deparafinare a uleiurilor cu următoarele caracteristici :

1) punct de topire 52—54°C ;
2) conţinut în ulei (metoda presării) maximum 0,55% ;
3) aciditatea organică — 0 ;
4) impurităţi mecanice — lipsă.

Pentru iradiere s-au utilizat radiaţiile gamma ale produselor de fisiune conţinute în barele casetelor reactorului experimental al Institutului de Fizică Atomică al Academiei R.P.R. din Bucureşti. Caseta a fost iradiată în regim

intermitent de funcționare a reactorului pînă la un consum de 4,2 g uraniu-235. Fluxul de radiații gamma din jurul casetei înainte de utilizare pentru iradierea parafinei la 20 de zile de la scoaterea ei din reactor era la suprafața exterioară a unui conteiner cu grosimea peretelui de 26,2 cm plumb de 1,2 microröntgen/S. Scăderea fluxului în funcție de timp este reprezentată în fig. 5 (curba *1*) și este identică cu scăderea dozei debit determinată chimic. Măsurătorile s-au făcut cu un dozimetru integrator cu contor Geiger-Müller.

Avînd în vedere că iradierea s-a executat la 20 zile după scoaterea casetei din reactor și considerînd grupele energetice ale radiațiilor gamma întîrziate a produselor de fisiune, cum și conținutul lor procentual conform indicațiilor din literatură [9] se poate determina aproximativ intensitatea medie de doză pe suprafața interioară a conteinerului.

Valoarea aproximativă astfel calculată a intensității dozei este de : 0,301 R/S, considerînd sursa punctiformă.

Energia absorbită de parafină iradiată în timpul experiențelor s-a determinat și pe cale chimică folosindu-se pentru dozare soluția de Sare Mohr de 10^{-3} *n* în 0,8 *n* acid sulfuric.

Măsurătorile dozimetrice s-au făcut la egală distanță de casetă în așa fel ca rezultatele probelor să fie medii. Rezultatele determinărilor sînt reprezentate grafic în fig. 5.

Mersul experiențelor și rezultatele obținute în instalația pilot

Mersul unei șarje a fost următorul : În vasul de iradiere (*8*) din fig. 3 s-au încărcat 100 kg parafină, ridicîndu-se temperatura la 100°C, după care caseta cu barele de uraniu a fost introdusă în mijlocul vasului (*8*) începînd iradierea.

În timpul lucrului se reglează temperatura cu ajutorul termoregulatorului (*6*).

După iradiere parafina este introdusă în oxidorul (*2*) din fig. 4 unde urmează oxidarea în condițiile stabilite.

Rezultatele obținute în urma șarjelor efectuate în pilot, cum și condițiile de lucru ale acestor șarje, sînt date în tabela 2.

Din tabela 2 se observă că o dată cu creșterea dozei totale de la $4{,}32 \cdot 10^5$ R/g la $5{,}76 \cdot 10^5$ R/g (șarjele *II* și *III*) indicele de aciditate crește și el de la 48 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g substanță}}$ în 22 ore la 76 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g substanță}}$ în același timp (obținut prin extrapolare, deoarece experiența a fost oprită la 19 ore), deși doza debit a scăzut de la 12 R/s.g la 8 R/s.g.

În cazul șarjei *II* indicele de aciditate putea fi mai mare la sfîrșitul celor 22 ore de reacție dacă oxidarea parafinei preiradiate începea mai repede după încetarea iradierii avînd în vedere că activitatea remanentă (centrii activi) a parafinei iradiate, scade cu timpul.

De asemenea, se mai observă că s-au obținut rezultate deosebit de bune în cazul șarjei *IV*, cînd parafina iradiată a fost supusă oxidării la început timp de 2 ore la temperatura de 150°C pentru a înlesni inițierea reacției, în continuare temperatura fiind coborîtă la 115°C pentru a nu acționa destructiv asupra produselor principale ale reacției, indicele de aciditate în 14 ore de reacție fiind de 58,5 $\frac{\text{mg KOH}}{\text{g substanță}}$.

Creșterea indicilor de activitate funcție de timp în cazul șarjelor *II*, *III* și *IV* este reprezentată în curbele din fig. 6.

Din fig. 6 se vede că reacția de oxidare se amorsează imediat după pornirea procesului, mai repede sau mai încet, funcție de doza absorbită și de temperatura la care are loc reacția nemaiexistînd perioada de inducție ca în cazul procesului catalitic. În cazul inițierii reacției de oxidare cu ajutorul radiațiilor ionizante — perioada de inducție se elimină prin iradierea parafinei înainte de începerea reacției un timp suficent de mare pentru acumularea centrilor activi necesari.

Tabela 2

1	2	3 Condițiile de iradiere						4 Condițiile de oxidare		5 Indicele de aciditate, mg KOH / g substanță	
Șarja nr.	Timpul de la scoaterea casetei din reactor la experiență, zile	6 Durata iradierii, h	7 Doza debit, R/s. g	8 Doza totală, R/g	9 Durata iradierii în raport cu șarja *I*, h	10 Temperatura de iradiere, °C	11 Timpul după care a început oxidarea de la încetarea iradierii, h	12 Temperatura, °C	13 Durata de oxidare reală, h	14 Indicele de aciditate real	15 Indicele acid interpolat la 22 ore
*I**)	20	8	16	$4{,}6.10^5$	8	100	30	135	13	37	62
II	28	10	12	$4{,}32.10^5$	7,7	100	10	130	22	48	48
III	34	20	8	$5{,}76.10^5$	10	100	6	135	10	65,8	76
IV	103	23,5	4	$3{,}39.10^5$	6	100	6	150—115 (2h—12h)	14	58,5	82

*) Șarja *I* s-a efectuat pentru verificarea condițiilor generale de lucru, din ea luîndu-se la oxidare, cantități mici de parafină, care s-au oxidat într-o instalație de laborator.
Rezultatul de 37 mg KOH/g substanță în 13 ore de reacție s-a obținut într-o instalație cu o bună dispersie a aerului (frită G-1).

În timpul iradierii şarjelor *II* şi *III* s-au luat probe de 1 kg din 3 în 3 ore care se oxidau la început doar 5—6 ore pentru a vedea felul în care se iniţiază reacţia de oxidare funcţie

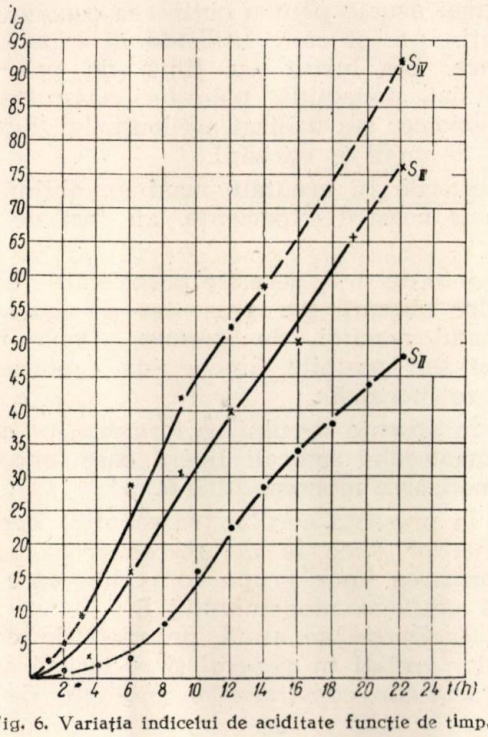


Fig. 6. Variaţia indicelui de aciditate funcţie de timp.

de doza absorbită. Oxidările s-au făcut cu oxigen pur şi în acest caz rezultatele obţinute reprezentate în fig. 7 arată că indicele de aciditate al probelor oxidate după 6 şi 9 ore de iradiere diferă puţin, ceea ce arată că peste 6 ore iradierea nu mai aduce o accelerare a procesului de oxidare. De subliniat că această afirmaţie rămîne valabilă în cazul oxidării parafinei imediat după iradiere, barbotînd oxigen pur şi nu aer într-un oxidor cu o bună dispersie a gazului (frită G—1).

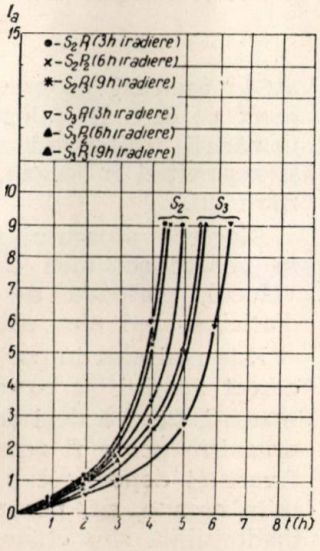


Fig. 7. Variaţia indicelui de aciditate la începutul reacţiei (oxidare cu oxigen pur în instalaţia de laborator); S_2 — doza 12 R/s·g.; S_3 — doza 8 R/s·g

Din produsul oxidat al şarjei *III* cu indicele de aciditate 65,8 mg KOH/g substanţă, s-a luat o cantitate de 300 g pentru separarea în laborator a acizilor graşi conţinuţi. Produsul spălat în cantitate de 295 g (5 g pierderi prin spălare) cu indicele de aciditate de 62 mg KOH/g substanţă a fost saponificat la temperatura de 120°C timp de 90 min [10].

Saponificarea s-a efectuat în prezenţă de KOH 30%.

În urma separării complete şi a extragerii cu benzină a nesaponificabilelor, s-a obţinut prin scindare cu acid clorhidric o cantitate de 87,5 g acizi graşi bruţi cu un indice de aciditate de 160 mg KOH/g substanţă. În urma distilării în vid la 1 mm Hg s-au obţinut trei fracţiuni, caracteristicile cărora sînt trecute în tabela 3.

Tabela 3

Fracţia nr.	Interval de fierbere, °C	Greutatea, g	Indicele de aciditate mg KOH/g substanţă	Indicele de esterificare, mg KOH/g substanţă
I	110—150	26,0	195	25
II	150—180	19,0	170	21
III	180—240	28,0	138	20
Reziduu	240	14,0	—	—

Acizii graşi obţinuţi sînt deschişi la culoare.

Fracţiile obţinute în urma distilării în vid se analizează cromatografic pentru a se stabili natura şi cantitatea de acizi graşi ce se formează în urma acestui proces de oxidare.

În urma rezultatelor obţinute atît în laborator cu sursa de ^{60}Co, cît şi în pilot prin folosirea produşilor de fisiune ca sursă de radiaţii, se întrevede o aplicare a acestui procedeu de iniţiere a reacţiei de oxidare pe scară industrială.

În încheiere, mulţumim pentru sprijinul şi înţelegerea arătată de conducerea Institutului de Fizică Atomică şi a reactorului nuclear, precum şi întregului colectiv de tovarăşi de la reactor, care au dat un ajutor preţios la efectuarea lucrărilor de iradiere.

De asemenea, mulţumim tovarăşilor din conducerea fabricii SIN, care ne-au ajutat la efectuarea oxidărilor din pilot.

BIBLIOGRAFIA

1. Hanan R. S., Boag I. W., Nature *169*, 152, 1952.
2. Bah N. A., Sbornic rabot po radiationoi himii Izd. An SSSR, *145*, 1955.
3. Emanuel N. M., DAN, 6, 111, 1956.
4. Hmelniţki I. L., Proskurnin M. A., Barelko E. V. ş.a., DAN, 112, 5, 1957.
5. Drimuş I.. Ioanid G.. Drăguţ A. ş.a., Documentele Conf. a II-a de la Geneva, sept. 1958, Lucrare a P/1316.
6. Drimuş I., Ioanid G., Drăguţ A. ş.a., Studii şi cercetări de chimie, nr. 1, 135, 1959.
7. Drăguţ A., Ioanid G., Drimuş I., Dumitrescu V., Revista de Chimie, nr. 10, 1959.
8. Ioanid G., Drăguţ A. ş.a., Comunicare la Conf. Internaţională de la Varşovia, sept. 1959.
9. * * *, „Zascita iadernîhreactorov", Moscova, I. L., 38, 1958.
10. Isaguliant V. I. ş.a., „Himia Nefti", Moscova, Gostehizdat, 285, 1949.

COPOLIMERIZAREA PRIN GREFARE SUB ACȚIUNEA RADIAȚIILOR IONIZANTE

Ing. B. Hlevca

În articol se arată că radiațiile ionizante au găsit un vast domeniu de aplicații în chimia macromoleculelor, trecîndu-se în revistă o serie de aplicații ale radiațiilor în acest domeniu și arătîndu-se posibilitatea unei noi tehnologii ca polimerizarea prin grefare.

Copolimerizarea prin grefare este procedeul care face ca un monomer oarecare *B* să se lege de radicalii liberi formați sub influența radiațiilor, pe un polimer *An*. Copolimerul obținut în felul acesta poate să combine proprietățile fizice ale celor doi polimeri puri și are în general proprietăți superioare copolimerilor obținuți pe cale chimică din monomerii respectivi.

În ultimii ani copolimerizarea prin grefare a constituit obiectul unui mare număr de lucrări, marea majoritate referindu-se însă la grefare pe polimerizate. În lucrările noastre ne-am propus să examinăm comportarea macromoleculelor policondensate la grefare.

În continuare se arată o serie de avantaje ale copolimerizării cu radiații ionizante din care reiese că lucrările efectuate în această direcție au o justificare practică. Se indică căile cele mai uzuale pentru obținerea copolimerilor grefați, cum și căile utilizate în experiențele noastre. S-a lucrat cu filme de polietilentereftalat, poliamidă, poliesteri nesaturați, iar ca monomer s-a utilizat acrilonitrilul, metacrilatul de metil și stirenul.

Creșterile în greutate maxime, obținute în primele noastre experiențe, au fost de circa 20%.

Înainte de a fi descrise proprietățile copolimerilor obținuți s-a prezentat pe scurt mecanismul reacției de grefare. Două mecanisme sînt posibile funcție de condițiile în care se lucrează :

a) În absența aerului se formează pe catena monomoleculei radicali liberi, care amorsează polimerizarea monomerului *B*.

b) În prezența aerului (oxigenului) iradierea polimerilor duce la alt mecanism și anume la formarea unor grupe peroxidice care ușurează grafarea monomerului *B*.

În încheiere se arată proprietățile copolimerilor grefați în general și se insistă asupra proprietăților copolimerilor obținuți de noi.

SINTEZE DE MEDICAMENTE CU ATOMI MARCAȚI

Ing. P. Adrian, farm. D. Arizan și ing. Al. Constantinide

Medicamentele care conțin unul sau mai mulți atomi marcați în molecula lor se întrebuințează în ultimul timp pe scară largă și varietatea lor urmează îndeaproape pe cea a medicamentelor obișnuite.

Terapeutica unor boli și investigațiile farmacodinamice și chimice nu se mai pot lipsi astăzi de ajutorul atomului marcat. Acesta, plasat într-o moleculă de medicamente, conferă noi proprietăți prin intensitatea radiației care acționează ca agent de tratament fizic sau permite medicului clinician să-și explice acțiunea moleculei prin urmărirea ei în ceea ce privește organotropismul, metabolizarea și eliminarea ei.

În primul caz, rolul activ terapeutic se datorește acțiunii radiante a atomului radioactiv, molecula servind ca vehicul pentru a transporta și localiza sursa de radiații pînă la organul care trebuie tratat cu radiații.

În al doilea caz, rolul activ terapeutic se datorește moleculei care este de multe ori un medicament consacrat, iar atomul marcat, avînd aceleași proprietăți chimice cu atomul inert pe care îl înlocuiește, dă posibilitatea urmăririi traiectului medicamentului, fixării și repartiției în organ, metabolizării și eliminării lui.

Alegerea atomului marcat trebuie să aibă în vedere acțiunea care urmărește molecula vehicul, perioada de înjumătățire, energia radiației și mai ales eliminarea lui.

Este mai ales important să se dozeze cît mai corect administrarea de molecule cu atomi marcați, fiindcă deși doza raportată la întregul organism poate fi acceptabilă, prin efectul de fixare și depozitare a unor elemente în anumite organe, se poate realiza local o doză inadmisibilă sau chiar dăunătoare.

Din acest motiv în majoritatea cazurilor se întrebuințează fie izotopi cu energie relativ mare cu perioadă de înjumătățire scurtă ca ^{24}Na, ^{32}P, ^{131}I, ^{198}Au, ^{82}Br, ^{60}Co sau izitopi cu energie mică și perioadă de înjumătățire mai lungă ca : ^{35}S, ^{14}C, ^{3}H, ^{45}Ca, ^{36}Cl, ^{59}Fe, ^{42}K.

În acest scop terapeutic medicamentele marcate sînt întrebuinţate pentru tratamentul neoformaţiilor maligne, leucemiilor, eritremiilor şi altele pentru care pînă în urmă cu cîţiva ani arsenalul terapeutic era sărac şi alcătuit mai mult din paleative.

Transportarea atomului radioactiv la locul acţiunii, menţinerea lui în organul respectiv cît şi eliminarea, se fac cu ajutorul unor molecule simple de cele mai multe ori ca PO_4HNa_2 pentru ^{32}P, NACl pentru ^{24}Na, sau KBr pentru ^{82}Br.

Tot în această categorie de medicamente, în care proprietatea radiantă a unor izotopi este agentul terapeutic, trebuie incluse moleculele care la administrare nu conţin nici un atom radioactiv, dar care conţin un atom susceptibil de a deveni radioactiv cu mare uşurinţă, putîndu-se activa cu ajutorul unui flux de neutroni chiar la locul unde trebuie să acţioneze, deşi în drumul pînă la organ şi de la organ spre eliminare atomul rămîne inert sau cu o activitate scăzută.

În timp ce transportarea acestor atomi radioactivi prin organism nu necesită molecule prea complicate, de cele mai multe ori compuşi anorganici, şi prepararea lor nu este pretenţioasă — putînd uneori să activăm chiar sarea respectivă — prepararea medicamentelor marcate, destinate studiilor funcţionale farmacodinamice, impune efectuarea sintezelor celor mai complicate cunoscute pentru a marca molecula în poziţia dorită.

Gama de izotopi cu care se face marcajul se restrînge mult rămînînd importanţi constituienţii curenţi ai moleculelor organice C, H, S, mai rar P, Cl.

Excepţional în studii limitate de structură se pot întîlni Co (în cazul vitaminei B_{12}), Fe pentru hemoglobină, Ca în fitină.

Unii atomi care sînt constituienţi frecvenţi ai moleculelor organice N, O nu pot fi întrebuinţaţi deoarece izotopii lor sînt sau stabili, sau au o perioadă de înjumătăţire atît de scurtă încît activitatea lor se pierde în timpul sintezei.

Un incovenient în plus este că în cazul moleculelor organice activarea unui atom prin moleculă nu se poate face cu un flux de neutroni decît în cazuri rare şi limitate, căci molecula toată este expusă degradării din cauza energiei recepţionate de unul din atomii ei.

Metoda schimbului izotopic se practică uneori pentru a marca diverse molecule mai ales cînd se poate marca cu tritiu.

Cea mai importantă cale pentru introducerea atomului radioactiv rămîne totuşi sinteza organică pornind de la molecule simple. În acest caz metodele preparative ţin seamă de cîteva principii care se deosebesc de cele ale sintezei medicamentelor obişnuite.

Urmărind metabolizarea medicamentului în organism şi cercetarea produşilor de eliminare, este necesar să se ţină seamă de poziţia în care se introduce atomul marcat. Astfel, se deosebesc marcări funţionale şi marcări în schelet atunci cînd marcarea se face cu ^{14}C sau ^{35}S.

Se va alege de la caz la caz între acidul acetic 1-^{14}C şi acidul acetic 2-^{14}C.

$$CH_3—\overset{*}{C}OOH \qquad \overset{*}{C}H_3—COOH.$$

Radiosintezele se efectuează cu cantităţi foarte mici pentru a realiza un produs finit cu activitate specifică cît mai mare. Cantităţi de ordinul miligrame sînt frecvente. Din cauza acestor mici cantităţi tehnica de lucru, metodele alese şi chiar aparatura diferă de cele întrebuinţate la scara de laborator.

Pentru eliminarea pierderilor prin transfer din vase, cît şi riscul contaminării radioactive, aparatura se sudează în ansamblul în care se realizează cîteva faze şi uneori întreaga sinteză, fără deschiderea lor.

Se vor căuta metodele de sinteză care dau randamente mari, pentru a evita pierderi în substanţe radioactive, chiar dacă alte puncte de vedere sînt mai puţin economice.

Componentul radioactiv va fi introdus în molecula în curs de sintetizare într-o fază cît mai înaintată, atît pentru a evita pierderile, cît şi din motive de securitate pentru personalul din laborator.

Pentru compuşii organici complecşi proveniţi prin extracţie din regnul animal sau vegetal se foloseşte adesea biosinteza.

Pe această cale s-au preparat hormoni şi vitamine, antibiotice şi alcaloizi sau chiar proteine şi polizaharide.

Unele medicamente marcate s-au preparat chiar pe mai multe căi, astfel vitamina B_{12} se poate prepara prin schimb izotopic între atomul de Co din moleculă şi o sare simplă a ^{60}Co sau prin biosinteză cînd se marchează cu ^{14}C.

În sfîrşit, energia de recul a unui nucleu care suferă transmutaţia poate fi suficientă pentru a permite reacţia lui cu molecula. Un exemplu îl constituie introducerea iodului în molecula benzenului, iradiind cu neutroni o soluţie de iod în benzen. Iodul devenit radioactiv intră în molecula de benzen pentru a da iod-benzen prin efectul Szillard-Chalmers ; compusul marcat nu mai are în acest caz purtător.

Cîteva exemple de sinteză a medicamentelor marcate descrise sumar vor arăta cum se respectă aceste principii în practică şi vor arăta cum se deosebesc aceste sinteze de cele practicate curent pentru prepararea medicamentelor.

Sinteza acidului glutamic marcat

Literatura indică două metode de sinteză pentru a obține acid glutamic marcat, dar cele două metode conduc la marcarea deosebită ca poziție.

Prima metodă dată în succesiunea de reacții de mai jos conduce la acid *d, l*-glutamic-5-^{14}C.

$$Ba\overset{*}{C}O_3 \xrightarrow[Fe(85-95^0/_0)]{NH_3} K\overset{*}{C}N \xrightarrow[(80^0/_0)]{Cl(CH_2)_2OH}$$

$$HO.CH_2.CH_2-\overset{*}{C}N \longrightarrow$$

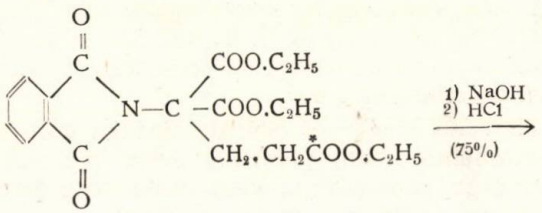
$$\xrightarrow[(92^0/_0)]{HBr} Br.CH_2.CH_2-\overset{*}{C}OOH \xrightarrow[(88^0/_0)]{C_2H_5OH}$$

(III)

$$Br.CH_2.CH_2\overset{*}{C}OO.C_2H_5 \longrightarrow$$

(IV)

$$\xrightarrow{C_6H_4(CO)_2N.CH(COO.C_2H_5)_2}$$



$$\xrightarrow[(75^0/_0)]{1)\ NaOH\ 2)\ HCl}$$

$$\longrightarrow HOOC-CH(NH_2)-CH_2.CH_2.\overset{*}{C}OOH$$

(V)

Prin acest procedeu randamentul radiochimic este de circa 47% pornind de la KCN.

A doua metodă conduce la acidul *d, l*- glutamic-1, 2 ^{14}C și parcurge etapele următoare :

$$\overset{*}{C}O_2 \xrightarrow[(80^0/_0)]{EtMgBr} CH_3.CH_2.\overset{*}{C}OOH \xrightarrow[(80^0/_0)]{1)\ KMnO_4,\ NaOH\ 2)\ Ca^{2+}}$$

(VI)

$$\xrightarrow[(92^0/_0)]{1)\ Amberlit\ IR\ 100-H\ 2)\ Ag^+} \overset{*}{C}OO-CH_3 \\ \overset{*}{C}OO-CH_3$$

(VII)

$$\overset{*}{C}OOAg \\ \overset{*}{C}OOAg$$

(VIII)

$$\xrightarrow[(70^0/_0)]{CH_3.I} \overset{*}{C}OO.CH_3 \\ \overset{*}{C}OO.CH_3$$

(IX)

$$\xrightarrow[(60-70^0/_0)]{1)\ CH_2(COO.Et)_2,\ KOCH_3\ 2)\ HCl}$$

$$HOOC.CH_2.CH_2\overset{*}{C}O.\overset{*}{C}OOK \longrightarrow$$

(X)

$$\xrightarrow[NH_3-H_2]{Pd-C} HOOC-CH_2-CH_2-\overset{*}{C}H(NH_2)-\overset{*}{C}OOH$$

(64%)

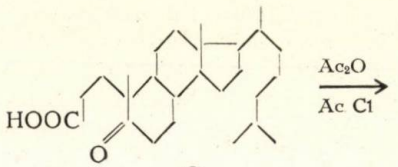
(XI)

Deși pare simplă, sinteza a doua conține o serie de dificultăți : lucru cu substanțe radioactive gazoase, trecerea pe rășină schimbătoare de ioni pentru schimbarea esterului în sare de Ag și cantitățile foarte mici luate în lucru de-a lungul tuturor fazelor.

Sinteza vitaminei D_3 marcată

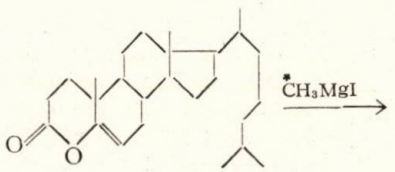
Pentru prepararea vitaminei D_3 marcată cu ^{14}C în poziția patru se realizează mai întîi prepararea colesterolului marcat, care se supune apoi iradierilor cu radiații ultraviolete, pentru a transforma colesterolul în vitamina D_3.

Schema de reacții este următoarea :



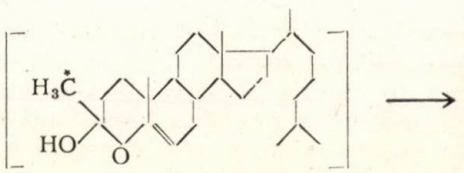
$$\xrightarrow[Ac\ Cl]{Ac_2O}$$

(I)

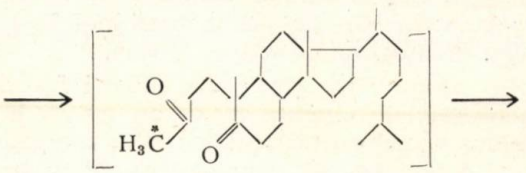


$$\xrightarrow{\overset{*}{C}H_3MgI}$$

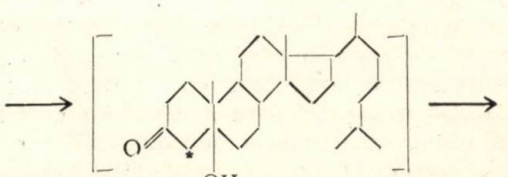
(II)



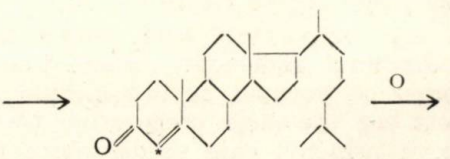
(III)



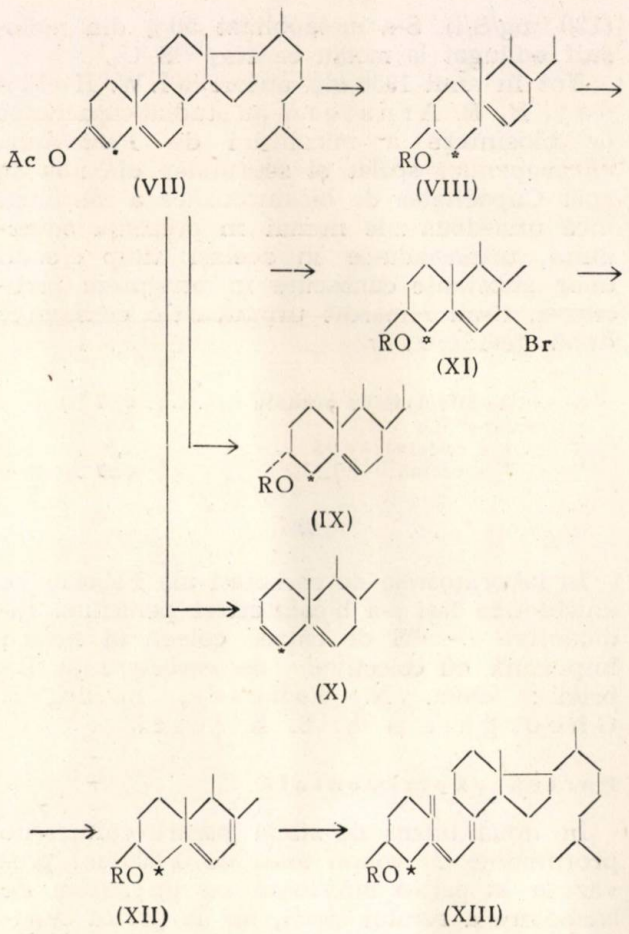
(IV)



(V)



(VI)



(VII) (VIII) (XI) (IX) (X) (XII) (XIII)

a) R = H

b) R = $CO.C_6H_5$

c) R = $CO.C_6H_3(NO_2)_2(3,5)$

d) R = $CO.C_6H_2.CH_2.CH_3$

Compusul (I)-ceto—acidul se obţine prin ozonizarea colest -4 -en -3- on urmată de oxidarea în continuare cu H_2O_2 şi a acidului periodic.

Prin metode cunoscute, fierberea ceto-acidului cu anhidridă acetică şi clorură de acetil se ajunge la enol-lactona (II).

În această fază se introduce atomul marcat în reacţie cu CH_3MgI care conţine ^{14}C şi care se prepară din :

1,49 g $\overset{*}{C}H_3I$ (10,5 mMol) care conţine 1 mc — iodură de metil ^{14}C.

0,27 g Mg span (11,0 mMol) şi 24 cm^2 eter absolut procedînd obişnuit.

Tratarea cu acest organo-magnezian, a 4,07 g enol-lactonă (II) (10,6 mMol) dizolvată în 10 cm^3 eter absolut şi 10 cm^3 benzen absolut duce la introducerea atomului marcat.

Se distruge complexul organometalic cu gheaţă şi acid clorhidric diluat, după care se extrage cu eter. Soluţia esterică se agită de două ori cu acid clorhidric diluat şi gheaţă şi de trei ori cu apă, prelucrînd în continuare în condiţii obişnuite.

Reziduul cristalin 4,46 g format în majoritate din enol semiacetal (III) se fierbe două ore cu KOH 4% în CH_3OH la reflux.

După îndepărtarea CH_3OH se extrage cu apă şi eter şi prin acidularea stratului apos alcalin se obţin 1,1 g acid organic cristalizat.

Reziduul sticlos al părţii neutre (3,17 g) se filtrează în soluţie de eter de petrol printr-o coloană de 80 g Al_2O_3 (neactivat). Enolul dă la evaporare 2,53 g cristalizat care s-a dovedit a fi colestenon (VI).

Colestenon 4-^{14}C-enol-acetat (VII)

Cele 2,53 g colestenon se întregesc cu 2,19 g colestenon stabil pur, se transformă în enol acetat (VII) — după Westphal — se reunesc fracţiunile cristalizate din metanol şi dau 4,86 g şi nu se mai purifică.

Colesterin 4-^{14}C (VIII-*a*)

4,86 g enol acetat de la faza anterioară se dizolvă cu eter, se diluează cu CH_3OH şi se tratează cu o soluţie de hidrură de bor şi sodiu. Produsul de reacţie 4,40 g se cromatografiază pe o coloană de 135 g Al_2O_3 în soluţie de eter de petrol. După eluţie şi evaporare se obţin 1,14 g, iar după o a doua eluţie se obţine colesterina practic pură (VIII-*a*), circa 3,17 g.

Epicolesterin 4-^{14}C (IX-*a*)

Reziduul de 1,4 g din (I) eluţie se cromatografiază din nou pe 35 g Al_2O_3 şi se obţin după eluţie 1,03 g.

Din ultima parte se obţin prin recristalizare încă 0,32 g epicolesterină (IX-*a*) ca foiţe incolore p.t. = 140—141°C.

Colesteril 4-^{14}C-benzoat (VIII-*b*)

3,17 g provenite de la reducerea cu hidrură de bor şi sodiu au fost acilate pe calea normală cu clorură de benzoil în piridină.

Se prelucrează obişnuit şi se obţin 3,8 g foiţe incolore p.t. 146—148°C (în stare topită prezintă fenomenul dublei refracţii).

Activitatea observată 1 mc/20 mMol = 0,102 μc/mg.

Impulsuri numărate pe 0,05 cm^3 sol/0,0715 mg=60±12 pulsuri/min socotind activitatea 113 dezintegrări/s/0,715 mg = 0,043 μc/mg.

Din apele mume se mai izolează încă 0,05 mg.

7-Dehidrocolesteril-4-^{14}C-(3′, 5′-dinitrobenzoat) (XII-*c*)

3,78 g colesteril benzoat se completează cu 0,14 g substanţă stabilă formînd 3,92 g (8 mMol). După dizolvare în eter de petrol şi

benzină se tratează cu 1,7 g *N*-bromsuccinimidă (9,6 mMol) adăugînd 5 mg peroxid de benzoil.

După prelucrări de separare se obţin 5,04 g 7-bromcolesterol-4-^{14}C benzoat (XI-*b*) ca o răşină galben-deschisă cu tendinţă de cristalizare.

Pentru dehidrobromurare se tratează cu dimetilanilină.

După extracţie şi evaporare se izolează 7-dehidrocolesterol-benzoat (XII-*b*), care mai conţine alţi produşi de reacţie.

Saponificarea se face cu KOH în mediu de benzen şi atmosferă de N_2.

Reziduul cristalizat 3,45 g conţine dihidrocolesteril liber (XII-*a*).

Se transformă în dinitrobenzoat prin tratare cu 3,8 g — 3,5-dinitrobenzoil-clorid. Se obţin 1,82 g 7-dihidrocolesteril 4-^{14}C 3,5-dinitrobenzoat (XII-*c*) — ca ace galbene aurii p.t. 205—210°C (cu descompunere).

Evaluarea radiochimică teoretică 1 mc/20,7 mMol = 0,083 μc/mg.

Practic s-au urmărit impulsurile din 0,05 cm^3/0,081 mg = 536 ± 11,5 pulsuri din care s-au calculat 101 dezintegrări/s/0,081 mg = 0,034 μc/mg.

Vitamina D_3 4-^{14}C-(3', 5'-dinitrobenzoat) (XIII-*c*)

1,81 g 7-dihidrocolesterol 4-^{14}C—3', 5'- dinitrobenzoat provenit din faza anterioară se întregesc cu 0,47 g substanţă stabilă (în total 2,25 g diluţie teoretică = 1 mc/25,7 mMol).

Se saponifică şi se iradiază cu ultraviolete în soluţie eterică 7-dehidrocolesterol (XII-*a*), în atmosferă de N_2 timp de trei ore în curgere.

După evaporare se obţin 1,57 g produs răşinos care se purifică trecînd din nou în dinitrobenzoat. Se separă trei fracţiuni 0,40 g, 0,04 g, 0,06 g care se reunesc.

Vitamina D_3-4-^{14}C-butirat (XIII-*d*)

115 mg vitamina D_3 — ^{14}C (3', 5'-dinitrobenzoat) (XIII-*c*) activitate teoretică 1 mc/25,5 mMol, se saponifică cu KOH metanolic, şi vitamina D_3 liberă se dizolvă în piridină unde este esterificată cu anhidridă butirică 1 cm^3.

După purificări se obţin 43 mg vitamina D_3 butirat ca ace incolore; p.t. 62—64°C; $[\alpha]_D^{25} = +39{,}2^0 \pm 2^0$ (C=0,355 în $CHCl_3$).

Diluarea teoretică 1 mc/25,7 mMol = 0,085 μc/mg.

S-au urmărit impulsurile 0,03 ml sol/0,01656 mg = 232±5 pulsuri/min, din care se socotesc 43,7 dezintegrări/s/0,01656 mg = 0,071 μc/mg.

În direcţia biosintezelor radioactive diverşi autori Leviton M. M., Gotovţeva V. A. şi alţii, au elaborat în anul 1956 un mediu de cultură sintetic cu un conţinut scăzut de sulf (120 mg/S/l). S-a metabolizat 50% din radiosulf adăugat la mediu ca Na_2 ^{35}S O_4.

Tot în anul 1956 alţi autori ca I. W. Halliday, H. R. Arnstein au studiat capacitatea de biosinteze a miceliului de *Penicillium chrysogenum* spălat şi scufundat din nou în apă. Capacitatea de biosintetizare a continuat încă una-două zile numai în prezenţa oxigenului, urmărindu-se în acelaşi timp efectul unor substanţe cunoscute în biosinteza penicilinei. S-au remarcat următoarele consumuri după trei ore:

— Fenilacetat de potasiu	0,37 %
— $Na_2{}^{35}SO_4$	0,8 %
— l - cisteină — ^{35}S	2,5 %
— l - valină — ^{14}C	0,27 %

☆

În laboratoarele de cercetări ale Fabricii de antibiotice Iaşi s-a biosintetizat penicilina radioactivă — ^{35}S de către colectivul nostru împreună cu colectivul de cercetare al fabricii: chim. N. Ionescu, micolog T. Gheorghiu şi dr. S. Niţescu.

Partea experimentală

În două tuburi de sticlă pentru culturi de profunzime cu volum total de 1 600 ml prevăzute la partea inferioară cu un sistem de barbotare a aerului steril, iar la partea superioară cu un dop de tifon steril s-au sterilizat în autoclavă timp de 30 min la 120°C 1 200 ml mediu de cultură care cuprinde următoarele componente: extract de porumb, lactoză, acetat de sodiu, sulfat de magneziu, fosfat monopotasic, sulfat de zinc, sulfat de mangan, glucoză, ulei de floarea-soarelui şi carbonat de calciu. Prin ştuţuri laterale la partea superioară a tubului de sticlă au fost legaţi în exterior, ca măsură de precauţie în timpul sterilizării, doi mici recipienţi ce conţineau clorhidrat de cisteină — ^{35}S, 45 cm^3 soluţie apoasă cu radioactivitate de 3 890 μc — ^{35}S. Radiometria lucrării a fost făcută cu numărătorul de impulsuri VAG-21, Vakutronik-Dreden şi contorul cu fereastră Geiger-Müller VAZ-230, grosimea ferestrei fiind de 2,9 mg/cm^2.

Tot procesul trebuie condus în condiţii perfect sterile, pentru a evita introducerea unor microorganisme străine care se pot dezvolta pe mediu de cultură.

După răcirea mediilor de cultură la 24°C, s-a făcut însămînţarea mediilor cu spori în boxă sterilă, după care s-a început procesul de fermentare în camera termostat pentru dezvoltarea miceliului în condiţii de temperatură 24 ± 1°C cu o suprapresiune în tub de 0,2—0,4 at, debitul de aer fiind de 0,5 1 l/min, pentru 1 l mediu, barbotare de aer steril. S-a

supravegheat continuu din cauza tendinței de spumare a mediilor și în anumite situații s-a intervenit cu agenți de antispumare.

Procesul de fermentare și biosinteza miceliului a durat aproximativ 120 ore. La 90 ore, din tubul de cultură pus în paralel cu mediu neradioactiv, s-a făcut o observație micologică la microscop pentru a cunoaște stadiul de dezvoltare a miceliului în aceste condiții.

S-a observat o dezvoltare mai rapidă a miceliului din tuburile radioactive în comparație cu martorul, aceasta datorită radiostimulării.

După fermentare, imediat s-a filtrat la vid miceliul de lichidul de cultură, pentru a nu avea pierderi prin inactivarea penicilinei.

Turta miceliului s-a spălat succesiv pe Büchner cu cîte 3×250 H_2O distilată. Filtratele au avut o radioactivitate de 93,5 μc, 23,4 μc, 7,2 μc, ceea ce explică prezența unei cantități de penicilină absorbită la suprafața celulelor și de cisteină nemetabolizată.

Turta miceliului nemojarat prezintă radioactivitate, explicînd prezența penicilinei reținută în celule.

Soluția nativă de 1 050 ml s-a tratat cu 25 ml soluție 7,5% de bromură de cetil-piridină (catexol) ca agent tensioactiv în scopul reținerii în soluție a proteinelor, ușurînd astfel extracția. Catexolul are un efect nedorit de inactivare parțială a penicilinei. S-a filtrat și s-au adăugat în filtratul din pîlnia de separare 350 ml acetat de butil pentru extracție, corectîndu-se *p*H-ul soluției la valoarea optimă de 2,4 cu 40 ml H_2SO_4 11%.

După separarea fazelor, în faza apoasă epuizată s-a găsit radioactivitatea 624 μc.

Din faza organică, penicilina este reextrasă în apă cu 70 ml soluție 7% de fosfat disodic la *p*H 7,0.

S-a separat la pîlnie și s-a găsit radioactivitate în concentratul apos de 242,4 μc, iar în faza organică epuizată de 14,2 μc.

Din concentratul apos s-a reextras penicilina cu 25 ml acetat de butil la *p*H 2,4 prin acidulare cu 15 ml H_2SO_4 11%. S-a separat faza apoasă epuizată cu radioactivitatea 18,7 μc, iar concentratul organic s-a anhidrizat pentru precipitarea penicilinei.

Anhidrizarea bazei organice s-a făcut prin înghețare și filtrarea cristalelor de gheață, iar urmele de apă au fost reținute cu Na_2SO_4 sicitate.

Penicilina din acetatul de butil anhidru s-a trecut în sare potasică cu o soluție alcoolică anhidră de acetat de potasiu cînd a precipitat parțial.

După cîteva ore la 0°C s-a adăugat eter anhidru pentru precipitarea totală, sarea de penicilină s-a filtrat și s-a spălat cu butanol anhidru pentru depigmentare.

S-au obținut 803 mg penicilină radioactivă — ^{35}S, sare potasică, pulbere albă, adică 1 204 500 U.I. ca activitate biologică și o radioactivitate totală de 115,3 μc.

La sugestia tov. dr. B r î n z e i de la Spitalul de boli nervoase Socola, de a se studia organotropismul cu diferite forme de asociere ale penicilinei radioactive pentru obținerea de concentrații mai mari pe creier, s-a experimentat pe șoricei și cobai în laboratorul de farmacodinamie al secției Vivarium de la Fabrica de antibiotice Iași cu concursul tov. farmaciste D ă n e ț și s-au stabilit proporțiile în care se repartizează penicilina în diferite organe interne.

*

În laboratorul de radiomedicamente al Secției Radiochimie-ICECHIM s-a sintetizat de către colectivul nostru radioprotectorul izotiouroniu bromid bromhidrat marcat — ^{35}S pentru a se urmări distribuția în organismul șobolanilor iradiați cu radiații gama și neiradiați.

Sinteza a comportat două faze din care ultima marcată după schema :

$$HOCH_2CH_2NH_2 + 2HBr \longrightarrow BrCH_2CH_2NH_2 \cdot HBr + H_2O$$

$$BrCH_2CH_2NH_2 \cdot HBr + H^{35}S-C(=NH)-NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HBr \cdot NH_2C_2H_4-S^{35}-C(=NHBr)-NH_2$$

Partea experimentală

Într-un balon de 25 ml se refluxează șase ore 2,56 g bromhidrat de brometilamină, 0,956 g tiouree marcată ^{35}S cu activitate de 3,5 mc în 13 cm^3 alcool etilic absolut. Spre sfîrșitul refluxului cristalizează încă la cald, izotiouroniu bromid bromhidrat marcat —^{35}S. Se lasă să cristalizeze prin răcire înceată pentru obținerea de cristale mari, după care se face filtrare inversă. Se spală cu 3×5 ml alcool etilic absolut pentru îndepărtarea tioureei nereacționate. Se usucă cu radiații infraroșii și se cîntărește prin diferență 2,8661 g izotiouroniu bromid bromhidrat marcat — ^{35}S cu activitate totală 3,21 mc.

Punctul de topire s-a determinat de la o probă pusă în paralel în condiții identice care a dat 185—187°C.

Distribuția izotiouroniului bromid bromhidrat -^{35}S în organismul șobolanilor iradiați cu radiații gama și neiradiați a fost studiată în laboratorul de radioizotopi din Institutul Oncologic de conf. dr. O. C o s t ă c h e l și biochimistul N. V o i c u l e ț.

S-a lucrat cu şobolani albi cărora li s-au administrat 50 μc izotiouroniu-^{35}S împreună cu substanţa purtător pentru a realiza doza de 25 mg/100 g greutate corporală. Animalele au fost repartizate în următoarele patru loturi :

I. Lot de animale iradiate cu 1 200 R şi sacrificate la 30 min de la administrarea substanţei radioprotectoare.
II. Lot de animale neiradiate (martori).
III. Lot de animale iradiate cu 1 200 R şi sacrificate la 90 min de la administrarea substanţei.
IV. Lot de animale neiradiate (martori).

Fiecare lot a fost format din 10 animale ţinute în post 24 ore înainte de tratament.

Sacrificările s-au făcut prin decapitare şi prelevarea organelor s-a făcut în condiţii optime pentru a evita contaminarea pieselor. Organele recoltate : creier, ficat, rinichi, splină, muşchi, intestin, testicul. De asemenea, s-a recoltat şi sînge în momentul sacrificării.

Organele au fost omogenizate şi o cantitate corespunzătoare a 20 mg ţesut a fost trecută pe suporturi de aluminiu cu o suprafaţă de 2 cm^2 realizînd 10 mg/cm^2. Probele, după ce au fost evaporate la bec infraroşu, au fost măsurate la un numărător electronic cu ajutorul unui contor Geiger-Műller tip VAZ-320 cu o grosime a ferestrei de 2,6 mg/cm^2. Probele au fost efectuate în duplicat.

S-au efectuat probe etalon la fiecare administrare, rezultatele au fost calculate în funcţie de activitatea prevăzută în sînge care s-a luat în valoare de 100, valorile obţinute au fost prelucrate statistic, determinîndu-se eroarea standard şi coeficientul de probabilitate.

Repartiţia izotiouroniului -^{35}S la 30 min la normal are următorul aspect în sens descrescînd : rinichi, ficat, splină, intestin, testicul, muşchi, creier.

Eliminînd rinichiul, care constituie organul de excreţie al substanţei, se observă că repartizarea izotiouroniului -^{35}S se face cu preferinţă în organele radiosensibile.

Aceeaşi distribuţie se observă şi la animalele martor sacrificate la 90 min.

La animalele iradiate şi sacrificate la 30 min se observă o creştere nesemnificativă a concentraţiei în intestin şi o scădere semnificativă în muşchi.

La animalele iradiate şi sacrificate la 90 min se constată o scădere semnificativă a concentraţiei în intestin.

Comparînd gradul activităţii la animalele martori sacrificate la 30 min şi 90 min se observă o scădere semnificativă în ficat şi o creştere similară în intestin. Acelaşi lucru se observă şi la animalele iradiate.

Se ajunge la concluzia că repartiţia radioprotectoare se face în mod evident în ordinea radiosensibilităţii organelor.

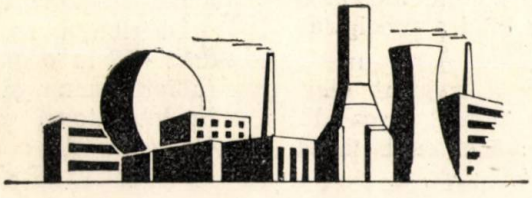
Concluzii

Pentru obţinerea radiomedicamentelor, sinteza organică este metoda cea mai sigură pentru marcarea în poziţiile dorite, cu radioizotopi. Celelalte metode de marcare, biosinteza, schimbul izotopic, bombardament cu neutroni etc. se va aplica de la caz la caz cînd produsul rezultat marcat uneori în poziţii necunoscute, interesează cercetarea mai departe.

Radiomedicamentele se folosesc astăzi în clinici şi în practica laboratoarelor de cercetări medicale, ca mijloace terapeutice, în scopul studierii stării funcţionale a unei serii de sisteme fiziologice şi organe, pentru studiul mecanismului proceselor de schimb în organism (metabolismul proteinelor, glucidelor, lipidelor, vitaminelor etc.). De asemenea, pentru studiul distribuţiei diferitelor substanţe în ţesuturile organelor şi în celulele organismului, cum şi al căilor de eliminare din organism a combinaţiilor introduse dinafară, inclusiv a celor active din punct de vedere farmacologic, ele uşurînd descoperirea a noi clase de medicamente şi înlăturînd experimentarea îndelungată, care a stat la baza descoperirii claselor de medicamente actuale.

BIBLIOGRAFIE

1. Leviton M. M., Gotovţeva V. A., Antibiotiki, nr. 4, 20—24, 1956.
2. Ivanov I. I., Modestov V. K., Izotopii radioactivi în mdicină şi biologic, Moscova, 1955.
3. Melvin Calvin, Isotopic Carbon Techniques in its Measurement and chemical Manipulation, New-York, 1949.
4. Markova I. V., Pojarskaia V., Dokladî Akad. Nauk. SSSR, nr. 5, 1129—1132, 1953.
5. Sadikova V., Dokladî Akad. Nauk. SSSR, 116, nr. 5, 830—833, 1957.
6. Broda E., Shönfeld Th., Die Tehnischen Anwendungen der Radioaktivität, Viena, 1956.
7. Woodruff N. H., Fowler E., Nucleonics 7, 26, 1950.
8. Tokarev B. V., J. obsc., him., 26, 7, 1962—1967, 1956.
9. * * *, Helv. Chim. Acta, 917, 1955.



Gm 147/61
LEFORDITVA

MĂSURĂTORI CU IZOTOPI RADIOACTIVI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ing. Fl. Bunuş, dr. G. Ioanid şi chim. M. Popescu

Odată cu punerea în funcţiune a reactorului nuclear în ţara noastră, a fost posibilă obţinerea izotopilor radioactivi necesari industriei.

Izotopii radioactivi au fost aplicaţi pe scară largă în industria chimică începînd cu anul 1958 şi continuînd în anul 1959, fiind utilizaţi ca trasori pentru elucidarea anumitor procese chimice în scopul îmbunătăţirii acestora sau ca surse externe la diferite aparate de măsură şi control.

În lucrarea de faţă vom arăta unele aspecte ale aplicării izotopilor radioactivi în industria chimică pentru măsurători. În acest scop vom încerca o clasificare în aplicaţiile respective după modul de utilizare a izotopului radioactiv avînd funcţiile :

I. Trasor
II. Sursă exterioară

I. Aplicaţii ale izotopilor radioactivi utilizaţi ca trasori

Dăm ca exemplu folosirea ^{32}P pentru măsurători în industria îngrăşămintelor chimice la fabricarea superfosfatului.

a) În fabricaţia superfosfatului, la Uzinele chimice Petre Poni, materiile prime utilizate sînt fosfaţii naturali şi acidul sulfuric. Reacţia între aceste două faze are loc într-un malaxor paralelipipedic. Pe la un capăt al acestuia se introduce materia primă (acid sulfuric şi fosfaţi naturali) iar pe la celălalt capăt iese pasta de superfosfat. Contactul intim între faze se realizează cu ajutorul unor sisteme de agitare longitudinale sau verticale.

Calitatea superfosfatului depinde printre altele şi de următorii parametri :

1) omogenizarea perfectă a fazelor ;

2) timpul de trecere al materialului prin malaxor.

În fabricaţia superfosfatului aceşti doi parametri n-au putut fi verificaţi pînă în prezent prin metode chimice obişnuite. Colorantul organic nu poate fi utilizat deoarece pasta are o culoare închisă şi în general acesta este distrus în mediu puternic acid. Pentru acest scop am folosit cu succes izotopii radioactivi.

1) Pentru *controlul omogenizării pastei,* la debite riguros constante de materie primă, s-a introdus acid sulfuric radioactivat cu ^{32}P ca acid fosforic marcat. S-a măsurat radioactivitatea pastei la ieşire cu un contor G-M, avînd grosimea ferestrei 25—30 mg/cm^2 şi cu un integrator.

Probele s-au luat la intervale egale de timp, lucrîndu-se cu o constantă de timp mare (10 s).

În unele cazuri măsurătorile nu s-au putut face în pastă (datorită spumării) şi s-au făcut în pulberi după întărirea superfosfatului, tot cu acelaşi contor G-M folosind în locul integratorului un numărător. Cînd a fost cazul s-au făcut corecţii de coincidenţă (timp mort). Activităţile fiind mari, nu s-au făcut corecţii de fond. În cazul determinărilor în pulberi s-a aplicat metoda stratului infinit gros (radiaţie β^-) pentru a nu avea erori datorită variaţiei grosimii stratului.

Măsurătorile respective au fost puse pe o diagramă, în ordonată activităţile în imp/min, iar în abscisă timpul.

În cazul unei omogenizări perfecte, curba variaţiei activităţii funcţie de timp trebuie să fie o dreaptă de ecuaţie $y = a$. Abaterile de la această dreaptă ne indică gradul de neomogenizare a fazelor. Omogenizarea imperfectă înseamnă o reacţie de asemenea imperfectă, care se manifestă printr-o calitate inferioară a superfosfatului (pentoxid de fosfor solubil redus). În fig. 1 dăm alura curbei de omogenizare. Fluctuaţiile se datoresc unei omogenizări incomplete.

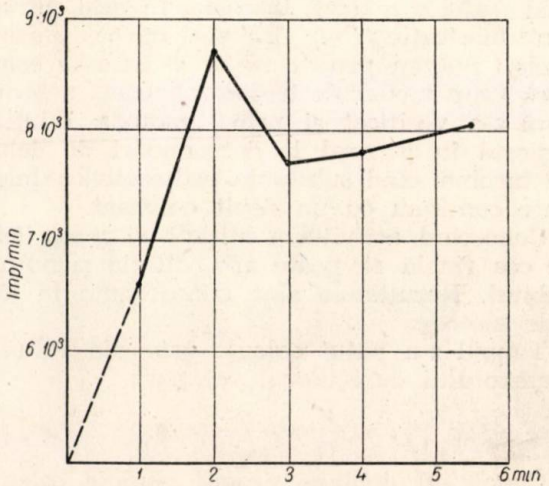


Fig. 1. Omogenizarea pastei de superfosfat.

În cazul fabricării superfosfatului agitarea are rolul de a distruge pelicula de sulfat de calciu care se formează pe suprafaţa granulei de fosfat natural, permiţînd în acest fel atacul total de către acidul sulfuric. Reacţia fiind exotermă un atac incomplet însemnează o temperatură scăzută, ceea ce face ca în malaxor umiditatea să rămînă în superfosfat, dăunînd calităţii.

2) Pentru *timpul de trecere al materialului prin malaxor* (timp de retenţie) literatura prescrie un timp de retenţie de circa 5—8 min necesar unei reacţii complete.

Pentru determinarea acestuia s-a introdus acid fosforic marcat într-o singură porţiune, o dată cu intrarea materiei prime. S-au luat probe la ieşirea din malaxor la intervale regulate şi li s-a determinat radioactivitatea. S-a trasat curba variaţiei activităţii funcţie de timp, care are forma din fig. 2. Dintre cele

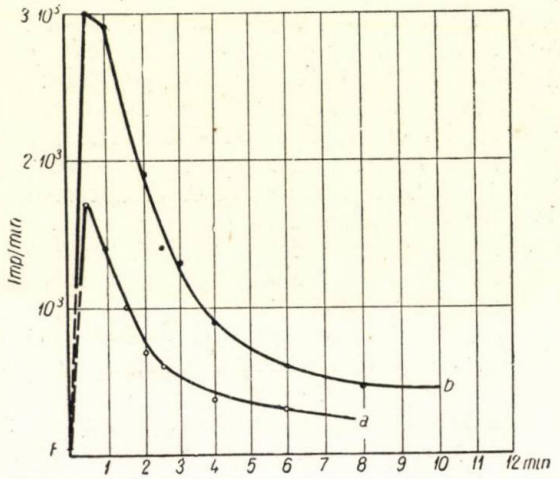


Fig. 2. Determinarea timpurilor de retenţie: *a* — ^{32}P în apă; *b* — ^{32}P în H_2SO_4.

două curbe, una reprezintă timpul de retenţie cu acid fosforic marcat introdus în soluţia apoasă (*a*), iar cealaltă timpul de retenţie cu acid fosforic marcat, introdus în acid sulfuric din fabricaţie (*b*). Ambele curbe prezintă acelaşi maxim pentru $t = 30$ s, care se consideră timp mediu de trecere. Această determinare s-a verificat şi prin „metoda diluţiei" aplicată în general la determinări de debite de turbine, cînd substanţa radioactivă se introduce continuu cu un debit constant.

Cunoscînd activitatea iniţială şi măsurînd-o pe cea finală se poate afla diluţia şi normal debitul. Rezultatele sînt concordante în ambele metode.

Timpul s-a putut calcula uşor din volumul malaxorului cu ajutorul relaţiei :

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{m^3}{m^3/s} = s.$$

Cunoscînd debitul, timpul teoretic calculat se încadrează în limitele de 5—8 min. În acest caz timpul real de 30 s este însă mult prea mic. Aceasta se explică prin formarea unui strat staţionar pe fundul malaxorului care îi reduce volumul util, fapt ce are drept consecinţă micşorarea timpului de trecere.

În urma lucrărilor noastre s-au adus modificări malaxorului şi controlînd din nou timpul de trecere s-a găsit o situaţie întrucîtva îmbunătăţită ($t = 90$ s) după cum se vede din fig. 3. Această îmbunătăţire s-a reflectat şi în calitatea superfosfatului.

b) Aplicaţii în industria aluminei (Combinatul Chimic Karl Marx). Alumina se obţine prin procedeul Séailles-Dikerhoff pornind de la bauxită şi calcar ca materii prime.

Materia primă sub formă de bulgări este concasată şi apoi măcinată în mori cu bile umede, obţinîndu-se o pastă cu 40% umiditate. Pasta de bauxită şi calcar se pompează la rezervoarele de pastă. Există două rezervoare mici, în care se face corecţia pastei în vederea dozării, pentru a se obţine componentul dorit Al_2O_3 CaO(AC) aluminatul monocalcic extractibil (idem 3A5C). După corecţia pastei, aceasta este trecută în rezervorul mare de alimentare al cuptorului. Rezervoarele mici se notează cu *2* şi *3*, iar cel mare cu *1*. Pasta se menţine tot timpul sub agitare cu aer în toate rezervoarele. Cu ajutorul unei pompe, pasta din rezervorul *1* este trecută la un rezervor de alimentare al cuptorului rotativ. De aici printr-un debitmetru se alimentează cuptorul cu un debit de pastă de aproximativ 3 m^3/h.

La temperatura de 1100—1250°C în zona de ardere are loc reacţia între Al_2O_3 şi CaO formîndu-se Al_2O_3CaO cît şi ceilalţi compuşi (ferit de calciu, silicat de calciu, titanat de calciu etc.). În cuptorul rotativ se formează un clincher care trecînd printr-un tambur de răcire este evacuat. Acest clincher este trecut apoi la secţia de alumină unde are loc extracţia Al_2O_3 cu carbonat de sodiu şi carbonatarea soluţiilor de aluminat pentru obţinerea aluminei.

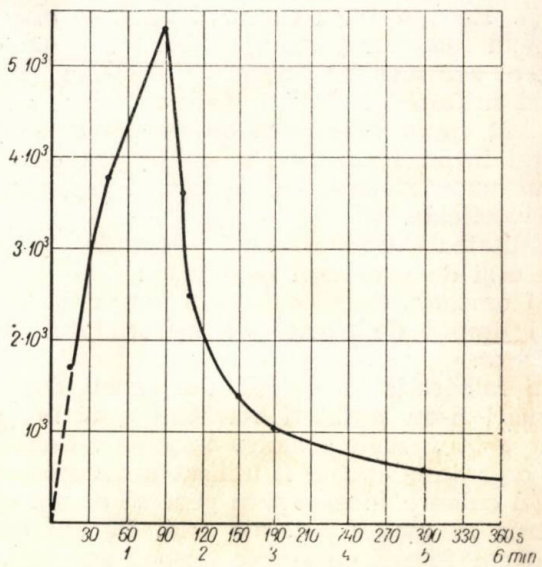


Fig. 3. Determinarea timpului de retenţie după modificările aduse malaxorului.

În cazul unei omogenizări incomplete a pastei în rezervoare, datorită fie aerului insuficient, fie unor defecţiuni ale tuburilor de aer, au loc depuneri de material. Aceste depuneri influenţează dozajul dintre oxidul de aluminiu şi oxidul de calciu, care formează în continuare alţi componenţi, nedoriţi, micşorînd

randamentul de extracţie în oxid de aluminiu. În acelaşi timp acesta măreşte volumul noroaielor în circuit (care sînt un balast), ceea ce produce consum inutil de energie, de abur, de apă, şi consum specific mărit de materie primă.

De asemenea, regimul de funcţionare al cuptorului influenţează calitatea clincherului.

Ţinînd seamă de aceste considerente, secţia Radiochimie ICECHIM a fost solicitată să studieze această fabricaţie în vederea stabilirii parametrilor optimi în fabricarea clincherului cu ajutorul izotopilor radioactivi, deoarece metodele clasice nu permiteau acest lucru.

S-au studiat astfel :

1) Omogenizarea pastei în rezervoare.

2) Timpul de trecere a materialului în cuptor, cum şi regimul lui de funcţionare.

Alegerea izotopului radioactiv

1) Alegerea s-a făcut pornind de la următoarele considerente :

— Să nu prezinte nocivitate specifică şi să aibă un timp de înjumătăţire cît mai scurt.

— Să fie un emiţător β^- deoarece este detectat de contoare G-M cu o eficacitate mult mai mare (100%) decît emiţătorii γ.

— Să aibă un E_{max} cît mai ridicată.

— S-a ţinut seamă că un emiţător β^- (pur) poate fi detectat în pulberi prin metoda stratului de grosime infinită dar nu poate fi detectat printr-un perete despărţitor.

Pentru lucrările noastre s-a ales ^{32}P sub formă de acid fosforic marcat, care prezintă avantajele de mai sus.

Modul de lucru

^{32}P s-a adăugat în cantitate de 30 mc la 105 m^3 pastă sub formă de fosfat de aluminiu marcat, ceea ce înseamnă o activitate de 0,3 $\mu c/l$.

Din cei 105 m^3 pastă rezultă 60 t clincher sau o activitate de 0,5 $\mu c/kg$.

După adăugarea substanţei radioactive se iau probe în timp din rezervor din loc în loc şi li se măsoară activitatea cu un contor G-M cu imersie în vase speciale cu agitare pentru a nu permite depuneri. Iniţial vom avea variaţii mari ale radioactivităţii probelor luate de la nivele diferite. Cu timpul aceste fluctuaţii se micşorează şi la un moment dat radioactivitatea este aceeaşi în tot rezervorul, indicînd astfel omogenitatea pastei.

Pentru fiecare măsurătoare s-au făcut corecţii de fond, timp $t=0$, deoarece s-au făcut determinări mai multe zile la rînd. Corecţia pentru timp mort s-a neglijat. În fig. 4 se dă variaţia activităţii probelor în timp. Se vede clar că după aproximativ 4 ore de la adăugarea corecţiei, omogenizarea în rezervoarele *2* şi *3* poate fi considerată terminată. În tot timpul barbotarea cu aer s-a menţinut constantă şi s-a făcut şi recirculare cu pompa.

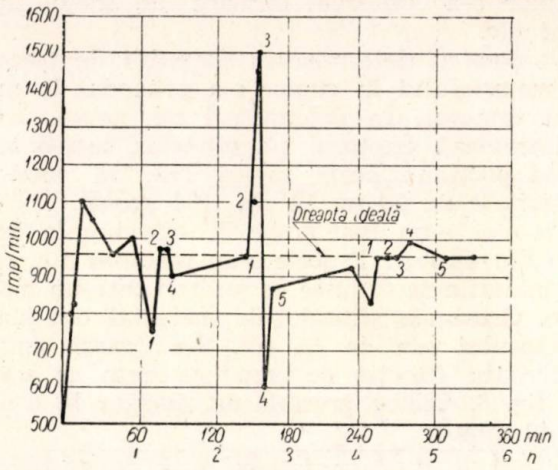


Fig. 4. Omogenizarea pastei de bauxită + calcar.

În concluzie, pasta din rezervoarele *2* şi *3* se poate trece în rezervorul *1* numai după 4 ore de agitare (de la adăugarea corecţiei). S-a urmărit apoi activitatea pastei după ce aceasta a fost trecută în rezervorul *1* şi s-a constatat că radioactivitatea se menţine constantă, adică pasta odată omogenă introdusă în rezervorul *1* se menţine ca atare, dacă agitarea cu aer este normală. S-a urmărit apoi pasta radioactivă în cuptorul rotativ prin luare de probe de clincher la intervale regulate de timp.

Mostrele s-au măcinat fin (pulberi), iar măsurătorile s-au făcut cu contoare β-γ cilindrice (sticlă) în manşon metalic, contorul fiind înconjurat complet de pulberi.

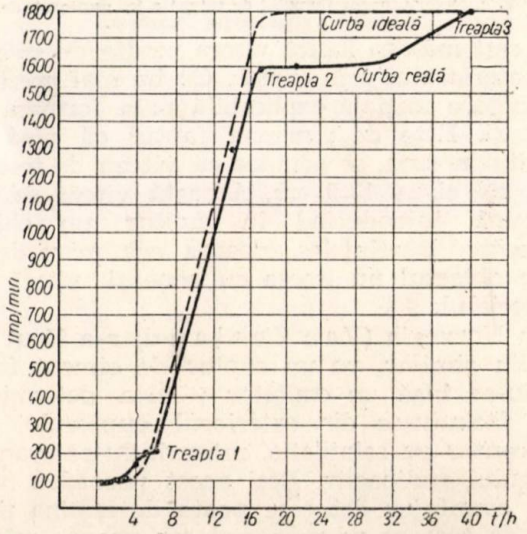


Fig. 5. Variaţia radioactivităţii în cuptorul de clincher alimentat cu pastă radioactivă.

S-a trasat apoi o diagramă a activităţii funcţie de timp, obţinîndu-se curba din fig. 5. Se observă clar o fluctuaţie în trepte a curbei

reale față de curba ideală. Treptele respective indică o funcționare neuniformă a cuptorului, ceea ce concordă cu realitatea deoarece în cuptor s-a observat formare de inele, lipituri etc.

— Pentru determinarea timpului de trecere a materialului în cuptor s-a procedat în modul următor. În debitmetrul de pastă, care alimentează cuptorul s-a introdus într-o singură porțiune pasta radioactivă, în total o activitate de 20 mc ^{32}P (în 10 l pastă).

Și aici s-au luat probe de clincher la ieșirea din cuptor. Probele s-au măcinat fin, determinările făcîndu-se pe pulberi într-un manșon. Grosimea stratului de material din jurul contorului era de 2,5 cm. S-a trasat curba activității funcție de timp așa cum se arată în fig. 6. Curba prezintă un maxim la 6 ore și 40 minute.

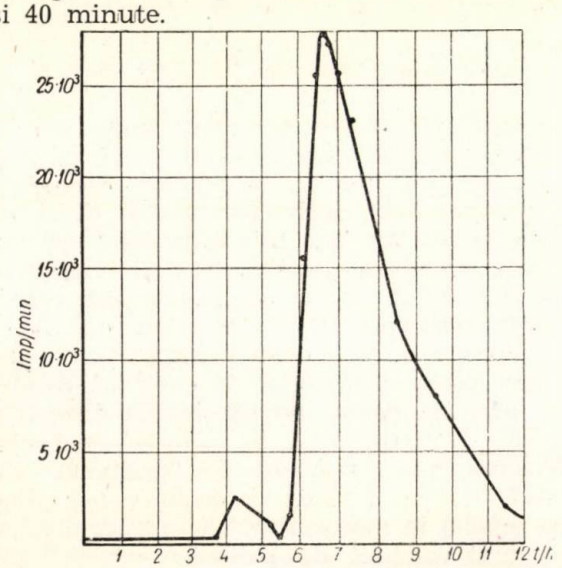


Fig. 6. Determinarea timpului de retenție la cuptorul de fabricare a clincherului aluminos.

Acest maxim indică viteza medie de trecere a materialului prin cuptor. Curba mai prezintă o abatere inițială explicabilă prin formare de lipituri. Este de remarcat faptul că pînă la studiul nostru, se admitea că viteza de trecere este de circa 4—5 ore. Această viteză se determina introducînd în cuptor un obiect oarecare. Bineînțeles, eroarea era mare deoarece obiectul nu trecea cu aceeași viteză ca materialul.

În Norvegia (Van Zeeland) s-a făcut un studiu similar, pe un cuptor de ciment folosindu-se însă un emițător γ ^{24}Na determinările făcîndu-se din exteriorul cuptorului cu un contor cu scintilație, măsurîndu-se avansul pragului radioactiv. Deși acest procedeu pare mai avantajos deoarece poate determina timpul de trecere pe zone, noi am propus măsurători în pulberi utilizînd un emițător β^- (pur) pentru următoarele motive :

— ^{32}P are un $T^1/_2$ mai mare ca ^{24}Na.

— Aparatura utilizată este mai simplă (contor G-M).

— Precizia este mai mare.

— Cuptoarele rotative sînt în multe cazuri aproape inaccesibile fiind la înălțimi destul de mari. De asemenea, au pierderi mari de căldură prin radiație, mai ales în zona de ardere (temperatura pe peretele exterior fiind de peste 150°C), astfel că este destul de dificil să se facă determinări cu contorul la o temperatură atît de ridicată.

Regimul de funcționare al cuptorului rotativ de la fabricarea bicromatului de sodiu.

Materia primă utilizată la fabricarea bicromatului este cromitul (Cr_2O_2FeO), dolomita și carbonatul de sodiu. Materia primă se macină într-o moară cu bile apoi este transportată (șnec, elevator) la silozul de alimentare al cuptorului. Materia primă este introdusă deci în cuptor, omogenizată și dozată sub formă de pulberi.

Cuptorul de calcinare este de tip ciment (căptușit refractar) avînd în zona de calcinare secțiunea lărgită.

Substanța radioactivă (pastă de materie primă plus acid fosforic marcat) s-a introdus într-o singură porțiune în burlanul de alimentare al cuptorului (450°C). Temperatura maximă din cuptor este de 1100°C.

Înainte de introducerea substanței radioactive s-a avut grijă ca regimul de funcționare al cuptorului să fie normal.

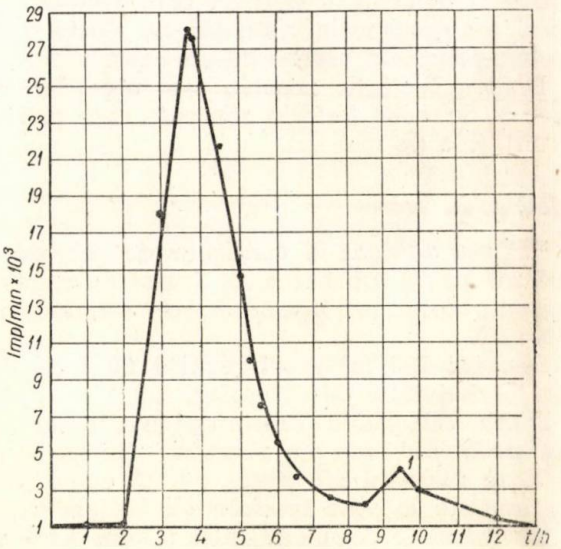


Fig. 7. Determinarea timpului de retenție la cuptorul de bicromat.

La anumite intervale de timp s-au scos probe din cuptor, s-au măcinat și li s-a determinat activitatea în pulberi după cum s-a mai amintit. S-a trasat curba din fig. 7, care prezintă un maxim la timpul 3 ore 45 min, maxim considerat ca timp mediu de trecere prin cuptor. Curba respectivă prezintă anomalia *1* interesantă prin faptul că indică o separare (într-o mică măsură) între cei 3 componenți ai materiei prime, fapt care poate

dăuna randamentului de solubilizare a cromatului format.

Studiul efectuat la C.P.V.

Tot la Combinatul Chimic Karl Marx s-a făcut o verificare dacă nu există eventuale depuneri de latex în procesul de fabricație și în special dacă șarja de C.P.V. uscată la atomizor prezintă omogenitate.

Și în acest caz s-a lucrat cu ^{32}P ca fosfat de sodiu marcat introdus în soluția de stabilizare iar determinările s-au făcut pe probe de latex luat din stabilizator, tampoane de sub stabilizator, apoi de la pompă și de la vasul de dozare al atomizorului.

Determinările de latex s-au făcut cu contoare de imersie în vase speciale cu agitare. În nici unul dintre cazuri nu s-a găsit vreo variație a activității din soluția de latex. În consecință, soluția de latex nu depune. S-a controlat apoi C.P.V. pulbere scoasă de la atomizor, constatîndu-se și în acest caz o omogenizare perfectă activitatea fiind riguros constantă.

II. Utilizarea izotopului radioactiv ca sursă exterioară de radiație

S-a pus la punct în cadrul secției noastre o metodă de determinare a conținutului de hidrogen în hidrocarburi lichide, metodă bazată pe diferența mare între coeficienții masici de absorbție (μ/ρ) pentru atomii de hidrogen și alte elemente.

Se știe că μ/ρ pentru toate elementele crește foarte puțin cu Z dar că la hidrogen μ/ρ este de două ori mai mare decît la alte elemente.

Metoda se bazează pe absorbția radiațiilor γ. S-a utilizat ca sursă ^{134}Cs a cărui radiație colimată este trecută printr-un tub cu proba de analizat, iar în partea opusă este montat un contor G-M. Totul este ecranat cu plumb pentru a se evita radiațiile difuze.

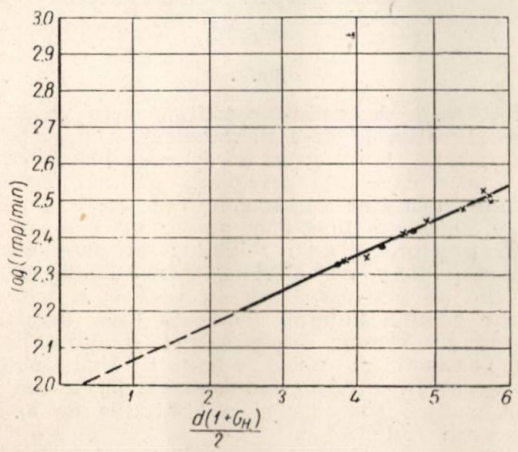


Fig. 8. Determinarea raportului C/H în hidrocarburi lichide: d — densitatea; G_H — % hidrogen.

Între logaritmul activității și un coeficient K, coeficient care la rîndul lui este funcție de densitate, s-a găsit o relație liniară, fig. 8.

Inițial s-a făcut o etalonare a aparatului cu hidrocarburi pure cunoscute. Nu vom insista asupra metodei deoarece a fost publicată.

Aparat pentru determinarea nivelelor de lichide sub presiune în recipienți închiși

S-a construit un aparat a cărui schemă principială este redată în fig. 9. Aparatul se compune din două părți:

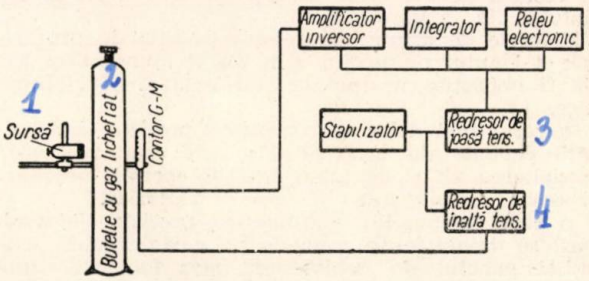


Fig. 9. Schema aparatului pentru determinarea nivelelor la gaze lichefiate sub presiune.

a) contorul, sursa și preamplificatorul (traductorul).

b) blocul electronic.

Aparatul este construit pentru determinarea nivelelor în butelii cu gaze lichefiate. El poate fi totuși utilizat la orice recipient, singura modificare privind numai punctul *a)* adică traductorul.

Principiul este următorul:

Contorul și sursa sînt fixate pe un braț comun aflîndu-se la același nivel. Nivelul de lichid din recipient se determină prin exterior plimbînd mînerul cu contorul G-M pe o generatoare exterioară a recipientului, în partea exactă opusă aflîndu-se sursa. La suprafața de separare gaz-lichid avem o variație bruscă a absorbției radiațiilor γ, variație care este detectată și care pune în funcție un semnalizator. Aparatul prezintă avantajul că este rezistent și portabil; acesta este multiplicat și se aplică la două uzine din țară.

Amintim în treacăt o importantă metodă radiometrică pentru determinarea cantitativă a potasiului bazată pe radioactivitatea naturală a ^{40}K (și anume β^-). Metoda se aplică în prezent și dă o precizie la fel de mare ca și metoda flamfotometrică utilizată în mod curent pentru minereul de potasiu. Metoda prezintă avantajul că scurtează durata unei analize de la 2 zile la 20 min. Nu insistăm asupra metodei respective deoarece a fost publicată.

Concluzii

Prin lucrarea de față se prezintă o serie de aplicații ale izotopilor radioactivi în industria chimică, realizate de secția Radiochimie din ICECHIM. Din cele expuse rezultă avantajul utilizării izotopilor radioactivi pentru mărirea economicității unor procese chimice care prezintă unele defecțiuni nedetectabile prin procedeele obișnuite.

TITRĂRI RADIOMETRICE UTILIZÎND IZOTOPUL RADIOACTIV ^{110}Ag

P. Bebeşel şi I. Sîrbu

Ionul de argint formează combinaţii greu solubile cu foarte mulţi anioni, combinaţii ce au fost studiate în vederea găsirii unor metode de dozare, fie a argintului, fie a unor anioni.

Metodele de dozare ce folosesc reacţia de precipitare a ionului de argint sînt foarte numeroase. Ele pot fi împărţite în metode gravimetrice şi volumetrice.

În cazul metodelor gravimetrice, precizia determinării depinde de condiţiile în care este executată precipitarea, cît şi de toate celelalte operaţii necesare aducerii precipitatului în faza de cîntărire.

În cazul metodelor volumetrice, precizia determinării se datoreşte în mare parte modului cum este sezisat punctul de echivalenţă, prin folosirea unui indicator conductometric sau potenţiometric.

Atît metodele gravimetrice, cît şi cele volumetrice sînt suficient de precise. Totuşi cele volumetrice sînt mai mult utilizate din cauză că sînt mai rapide şi mai uşor de executat.

Aceste metode au adus şi continuă să aducă servicii valoroase în chimia analitică. Cu toate acestea, folosirea radioizotopilor şi-a găsit repede aplicaţii şi în acest domeniu, creînd „titrarea radiometrică".

De la prima titrare radiometrică pusă la punct de L a n g e r [1] lucrările în acest domeniu au devenit atît de numeroase încît ulterior a fost nevoie de adevărate „congrese" pentru discutarea lor [2].

Astăzi, metoda titrării radiometrice este una dintre cele mai răspîndite metode de utilizare a izotopilor radioactivi în chimia analitică.

Titrarea radiometrică nu exclude metodele clasice de titrare, dar acolo unde este cazul (metoda fiind susceptibilă de a fi îmbunătăţită ca precizie şi rapiditate) ea se impune.

Este cunoscut faptul că în titrimetria obişnuită, problema esenţială este stabilirea precisă a punctului de echivalenţă, deci alegerea indicatorului şi, în majoritatea cazurilor, erorile metodei se datoresc indicatorului.

În titrarea radiometrică, problema indicatorului este pe deplin rezolvată, sfîrşitul reacţiei fiind urmărit cu ajutorul unei instalaţii electronice, măsurîndu-se activitatea soluţiei în tot timpul titrării. Soluţiile folosite în titrarea radiometrică sînt cele obişnuite, însă substanţele sînt marcate cu un radioizotop a cărui activitate este răspîndită uniform în soluţie şi identificată uşor cu ajutorul contorului.

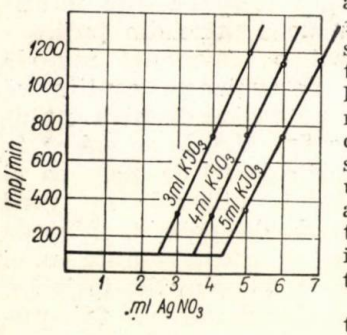


Fig. 1.

În titrarea radiometrică se întîlnesc două cazuri esenţiale, şi anume :

— Un caz, cînd se titrează, de exemplu, anionul B− cu cationul A+ care este marcat cu izotopul radioactiv A*. Dacă soluţia activă se găseşte în biuretă, operaţia de titrare se urmăreşte prin apariţia şi creşterea liniară a activităţii ce apare în soluţie imediat după echivalenţă (fig. 1) sau, dacă se găseşte în pahar, se urmăreşte scăderea liniară a activităţii pînă la punctul de echivalenţă, după care rămîne constantă (fig. 2).

Acest mod de titrare constituie ceea ce se numeşte „titrarea în faza izotopică", un exemplu clasic fiind titrarea halogenilor cu azotat de argint marcat cu ^{110}Ag.

— Un alt caz este cînd se titrează cationi A+ cu anionul B− în prezenţa unui alt cation C+ marcat cu izotopul radioactiv C*, care formează şi el cu B− un precipitat insolubil, dar al cărui produs de solubilitate este mult mai mare decît cel al sării AB.

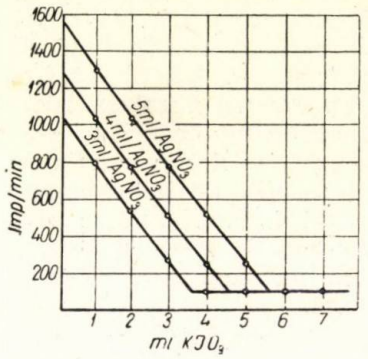


Fig. 2.

În această situaţie, operaţia de titrare se urmăreşte prin rămînerea constantă a activităţii soluţiei pînă la punctul de echivalenţă (reacţia dintre A+ şi B−) şi descreşterea liniară după aceasta (reacţia dintre B− şi C+) (fig. 3).

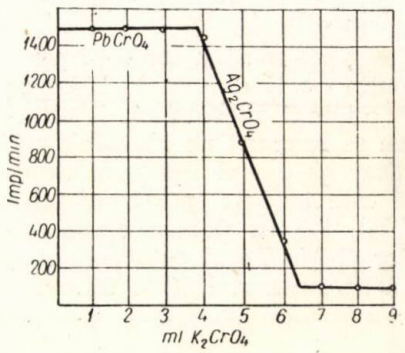


Fig. 3.

Acest mod de titrare constituie ceea ce se numeşte „titrarea în faza neizotopică".

În titrarea radiometrică se folosesc reacţii ce formează prin excelenţă precipitate cît mai insolubile. Ionul de argint corespunde din acest punct de vedere, deoarece după cum am arătat mai sus, formează precipitate greu solubile ; în plus, izotopul radioactiv ^{110}Ag are o viaţă foarte lungă ($T^1/_2$ = 270 zile) se activează uşor în reactor şi posedă o radiaţie gamma puternic ionizantă (uşor decelabilă).

Avînd în vedere aceste calităţi remarcabile ale ^{110}Ag, precum şi unele rezultate bune obţinute pînă acum în titrările radiometrice [3, 4] am continuat studiul titrărilor şi posibilităţile de aplicare ale acestui radioizotop.

În prezenta lucrare vom arăta modul de lucru şi rezultatele obţinute în titrarea unor anioni şi cationi, folosind o soluţie titrată de azotat de argint, marcată cu ^{110}Ag.

Titrări radiometrice folosind soluţie de azotat de argint au mai fost efectuate [3, 4] însă stabilirea titrului soluţiei de azotat de argint era efectuată

clasic (după procedeele Mohr sau Volhard), iar apoi, această soluție era marcată cu radioizotopul ^{110}Ag prin adăugarea unei cantități mici de azotat de argint activ. În acest fel, se obține o soluție cu o activitate specifică mică, lucru ce impunea o metodă de lucru greoaie.

Noi am lucrat cu o soluție de azotat de argint cu o activitate specifică mult mai mare și stabilirea titrului am efectuat-o tot pe cale radiometrică.

Titrarea soluției active de azotat de argint

Titrarea propusă de noi exclude folosirea unui indicator pentru decelarea punctului de echivalență, precum și erorile inerente legate de observarea vizuală a punctului de virare ; rolul de indicator îl are chiar soluția de azotat de argint (marcată cu ^{110}Ag) pe care o titrăm.

Ca titrant am folosit iodatul de potasiu. Folosirea iodatului de potasiu ca titrant este avantajoasă, deoarece el fiind o substanță titrimetrică, se obține o soluție cu titrul cunoscut prin simpla cîntărire și dizolvare în apă într-un balon cotat.

Se poate folosi și clorura de sodiu, dar ea nu este o substanță strict titrimetrică, necesitînd unele operații suplimentare de uscare și aducere la pondere constantă.

Reacția folosită este :

$$KIO_3 + AgNO_3 \rightarrow AgIO_3 + KNO_3$$

iar formula de calcul este :

$$T_{Ag} = \frac{N \cdot T \cdot 107\,880}{n \cdot 214\,000} (mg)$$

în care :

N este numărul de cm^3 KIO_3 soluție titrată, adăugați ;

T — titrul soluției de KIO_3, în mg ;

n — cm^3 de $AgNO_3$ găsită la echivalență.

În cazul de față titrarea se poate efectua fie luînd un volum cunoscut de soluție de azotat de argint și titrînd cu soluție de iodat de potasiu (curba are aspectul din fig. 2), fie invers, titrîndu-se cu azotat de argint (curba are aspectul din fig. 1) ; în ambele cazuri se obțin aceleași rezultate.

Modul de lucru

Într-o eprubetă de centrifugă se ia un volum precis măsurat de soluție de azotat de argint sau iodat de potasiu, peste care se adaugă în porțiuni mici soluția de iodat de potasiu, respectiv azotat de argint, se agită și se centrifughează ; se aspiră din lichidul limpede un anumit volum într-o spirală ce înconjoară un contor cilindric și se procedează la operația de măsurare a activității. Se aduce lichidul iarăși în eprubetă și se continuă cu adăugarea reactivului procedîndu-se ca mai sus. Rezultatele se trec într-o tabelă.

Se construiește curba, pulsuri/min/ml reactivi adăugați, se extrapolează cele două drepte și se găsește punctul de echivalență ; se face calculul.

Reactivi și aparatură

Soluția activă de azotat de argint a fost obținută prin iradierea unei cantități de azotat de argint cristale (1 g) la un flux de 10^{12} $n/cm^2/s$, timp de 10 ore, cu dizolvarea ulterioară în apă și filtrare. Activitatea soluției cu care s-a lucrat a fost de aproximativ 3 000 pulsuri/min/cm^3, iar concentrația $\sim$ M/100.

Am folosit dispozitivul descris într-o lucrare anterioară [5] și metoda centrifugării, deoarece în acest fel, precipitatul se separă ușor și am renunțat la aspirarea soluției prin intermediul unui filtru, deoarece porii acestuia se înfundă foarte ușor și crează dificultăți [6].

Cu soluția titrată de azotat de argint, care se păstrează bine în sticle brune, am efectuat unele titrări pe care le descriem mai jos.

Titrarea radiometrică a cianului

Titrarea cianurilor se efectuează clasic folosind unul din procedeele Volhard sau Liebig [7], reacțiile de bază fiind :

$$CN^- + Ag^+ \longrightarrow AgCN$$

$$AgCN + CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^- \quad (1)$$

$$Ag(CN)_2 + Ag \longrightarrow Ag(CN)_2Ag \quad (2)$$

În procedeul Volhard se adaugă azotat de argint în exces și se retitrează ulterior excesul de azotat de argint, în prezența unui indicator ; în procedeul Liebig, se titrează cu azotat de argint pînă la apariția turburelii de argentocianură de argint ce indică sfîrșitul titrării.

În ambele procedee sîntem legați de mijlocul vizual de a observa punctul de echivalență, cauza erorilor, precum și limitarea la dozarea cantităților mici.

Folosind titrarea radiometrică se poate îmbunătăți metoda ca precizie, chiar la dozarea cantităților mici. Se execută titrarea cu azotat de argint (soluție activă) ca în cazul iodatului, aspirînd din soluție după fiecare adăugare de titrant un anumit volum căruia i se măsoară activitatea ; se obține o curbă ca în fig. 4.

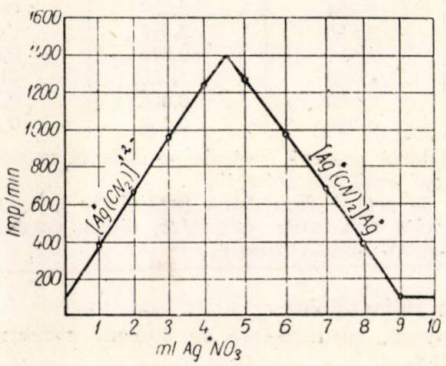


Fig. 4.

La începutul titrării, ionul de CN^- fiind în exces, are loc reacția (1) cu formarea complexului solubil, ceea ce duce la trecerea întregii activități în soluție, respectiv activitatea crește liniar cu adăugarea titrantului (panta ascendentă din fig. 4). În momentul cînd ionii de CN^- au fost consumați, excesul de argint adăugat duce la reacția (2) formîndu-se argentocianura de argint precipitat, iar activitatea soluției începe să scadă (panta descendentă din fig. 4).

Din intersecția celor două drepte se află cu precizie punctul de echivalență și din echivalența

Tabela 1

DETERMINAREA IONULUI CN^- DIN SOLUȚII DE KCN

Nr. crt.	CN^- luat, mg	CN^- găsit, mg	Eroare, %
1	4,231	4,226	0,12
2	3,542	3,558	0,3
3	2,412	2,409	0,13
4	1,765	1,3555	0,7
5	0,855	0,861	0,9
6	0,542	0,536	0,73
7	0,321	0,316	0,9

2 CN^- pentru 1 Ag (reacția 1) se deduce cantitatea de CN^- titrată. În tabela 1 se dau rezultatele obținute cu diferite concentrații de cianuri, luate în lucru.

Metoda este foarte precisă, se pot doza cantități mici, poate fi aplicată la dozarea tuturor cianurilor solubile și chiar la dozarea acidului cianhidric.

Titrarea radiometrică a ionului oxalic

Ionul oxalic formează cu Ag^+ un precipitat de oxalat de argint, al cărui produs de solubilitate are valoarea $S = 1{,}1\text{-}10^{-11}$.

Dozarea ionului oxalic se efectuează gravimetric prin precipitare cu azotat de argint, titrarea directă nefiind posibilă din lipsa unui indicator potrivit.

Folosind, de asemenea, o soluție titrată de azotat de argint (marcată) se poate titra radiometric, foarte comod, ionul oxalic.

Deoarece oxalatul de argint este solubil în mediu acid, titrarea trebuie efectuată în mediu neutru, prin neutralizare în prealabil cu hidroxid. Titrarea se efectuează ca mai sus. Rezultatele încercărilor noastre sînt arătate în tabela 2.

Tabela 2

DETERMINAREA IONULUI $(COO)_2^{2-}$ DIN $(COO)_2Na_2$

Nr. crt.	$(COO)_2^{2-}$ luat, mg	$(COO)_2^{2-}$ găsit, mg	Eroare, %
1	5,254	5,259	0,1
2	3,510	3,518	0,23
3	2,531	2,516	0,6
4	1,120	1,125	0,44
5	0,680	0,685	0,73
6	0,336	0,332	0,89

Cu ajutorul acestei metode se dozează rapid acidul oxalic sau oxalații solubili.

Ionul de argint formează precipitate greu solubile și cu multe substanțe organice, dintre care noi am experimentat numai unele.

Titrarea sulfamidelor

În prezent, sulfamidele se dozează gravimetric și volumetric.

În metoda gravimetrică, soluția ce conține sulfamida se tratează cu un exces de azotat de argint, se filtrează, se spală și se aduce la pondere constantă. Metoda gravimetrică este precisă, însă cu ea se pot doza numai cantități mari de sulfamidă. În plus, ea nu este o metodă rapidă.

Metoda volumetrică cunoaște două variante:

a) se tratează soluția ce conține sulfamida cu azotat de argint, apoi este titrată în exces și se retitrează excesul;

b) se titrează sulfamidele cu azotat de argint în prezență de bicromat de potasiu indicator, în mediu de acetonă [8].

Metodele volumetrice sînt mai rapide, dar mai puțin precise, în special la dozarea cantităților mici. Noi am încercat titrarea în prezența bicromatului, dar am văzut că aprecierea punctului de echivalență se face dificil, deoarece nu dă un viraj net al indicatorului (formarea bicromatului de argint), iar la cantități mici, eroarea este însemnată.

Am folosit și în acest caz o soluție de azotat de argint marcată cu ^{110}Ag și am obținut rezultate bune (tabela 3). Condițiile în care a fost efectuată titrarea sînt aceleași ca în titrarea volumetrică [8] cu excepția înlăturării bicromatului ca indicator.

Metoda este precisă și permite dozarea cantităților mici de sulfamide, chiar în comprimate.

Metodele de titrare descrise pînă acum constituie primul gen de titrare amintit mai sus (titrare în faza izotopică).

Tabela 3

DETERMINAREA SULFAMIDELOR

Nr. crt.	Sulfamida	Luat, mg	Găsit, mg	Eroare, %
1	Sulfatiazol	8,310	8,331	0,25
2		5,432	5,441	0,16
3		3,235	3,211	0,7
4		2,170	2,158	0,5
5		1,560	1,569	0,57
6	Talazol	7,560	7,549	0,19
7		5,452	5,470	0,3
8		3,150	3,162	0,38
9		2,250	2,240	0,48
10		1,500	1,488	0,8

Titrări radiometrice de acest gen sînt posibile; se pot doza de exemplu, sulfurile solubile (respectiv hidrogenul sulfurat), mercaptanii, alfa-naftil tioureea etc. care formează precipitate insolubile cu azotatul de argint.

Un alt mod de titrare radiometrică, după cum am arătat mai sus, este „titrarea în fază neizotopică". Și aici ionul de argint s-a găsit a fi foarte folositor. Exemplul practic este titrarea radiometrică a plumbului, folosind o soluție titrată de cromat de potasiu.

Titrarea radiometrică a plumbului

Principiul general

Considerăm următoarele reacții cu formarea de precipitate:

$$A^{+m} + B^{-n} = AB$$

$$C^{+m} + B^{-n} = CB$$

Dacă între cele două produse de solubilitate P_{AB} și P_{CB} există o diferență de cel puțin 2—3 ordine de mărime [9] atunci se pot titra cationul A^{-m} cu B^{-n} și în prezența cationului C^{+m} marcat cu radioizotopul C*. În această situație, soluția inițială are o activitate datorită izotopului radioactiv C*. La adăugarea lui B^- precipită mai întîi A^+ și activitatea rămîne constantă. După consumarea lui, începe să precipite C^+ și activitatea soluției descrește.

Se măsoară activitatea soluției tot timpul titrării. Cu datele obținute se face graficul și din el se deduce echivalența.

Tabela 4

DETERMINAREA IONULUI DE Pb_2 + DIN SOLUȚII DE $Pb(NO_{32})$

Nr. crt.	Pb luat, mg	Pb găsit, mg	Eroare, %
1	21,085	21,113	0,13
2	16,820	16 800	0,12
3	10,542	10,569	0,25
4	8,434	8,477	0,5
5	6,325	6,301	0,39
6	2,108	2,085	1,00
7	1,054	1,063	0,9
8	0,527	0.510	1,4

Modul de lucru

În soluția ce conține ionii de plumb pe care vrem să-i dozăm, se adaugă cîteva picături dintr-o soluție activă de azotat de argint, care servește drept indicator; se face o primă măsurare a activității unui anumit volum de soluție, după care se începe titra-

rea cu cromat de potasiu, soluție titrată. După fiecare adăugare de titrant se măsoară activitatea soluției și datele se trec în tabelă; se construiește curba pulsuri/min/ml cromat.

Titrarea se efectuează în mediu neutru, la pH = 7, deoarece cromatul de argint este solubil în mediu acid.

Concluzii

Lucrarea de față scoate în evidență posibilitățile aplicării izotopilor radioactivi în chimia analitică, precum și perspectivele mari ce le are titrarea radiometrică, datorită multiplelor metode cunoscute de analiză volumetrică.

BIBLIOGRAFIE

1. Langer A., Radiometric titration with radioactive phosphorus as end point indicator. J. Phiys. chem. *45*, 4, 639—643, 1941.
2. * * *, Trudi comissîi po analiticescoi himi. Acad. Nauk. S.S.S.R., tom. *IX*, 1958.
3. Langer A., Radiometric titration with silver as point indicator. Anal. chem. nr. 10, vol. *22*, p. 1288, 1950.
4. Mocher D. W., Metodes radiomètriques pour l'analyse des eaux potables. Actes de la conférence internationale de Gèneve, août, vol. *XV*, p. 58, 1955.
5. Sîrbu I. și Bebeșel P., Microdeterminarea alcaloizilor utilizînd titrarea radiometrică. Revista de Chimie, nr. 11, 1959.
6. * * *, Aplicațiile pașnice ale energiei atomice, p. 238, trad. din limba rusă, Ed. Academiei R.P.R.
7. Liteanu C., Manual de chimie analitică cantitativă. Volumetria. Editura Tehnică, 1956.
8. * * *, The analyst, 3, p. 185—188, 1957.
9. Alimarin, Jurnal neorganiceskie himii, tom. *III*, B. 7, p. 709, 1958.

FOLOSIREA HEXAMMINEI DE COBALT MARCATĂ CU ^{60}Co PENTRU DETERMINAREA RADIOMETRICĂ A UNOR ELEMENTE

I. Dozarea beriliului și bismutului

I. Dema, I. Găinar și T. Născuțiu

În ultimii ani, hexammina de cobalt a fost utilizată cu succes pentru dozarea gravimetrică directă a mai multor elemente, aflate în soluție, sub formă de anioni complecși.

Proprietățile precipitatelor obținute — greutatea moleculară mare, compoziția unitară și stabilă, procentul mic din elementul de dozat, cum și solubilitatea mică — au permis adaptarea unora dintre aceste metode pentru dozarea unor elemente în cantități de ordinul miligramelor.

În majoritatea cazurilor, metodele prezintă în plus o mare selectivitate, fie directă, fie prin mascarea ionilor care interferă cu diverși agenți complexanți.

Începînd din anul 1953, hexammina de cobalt marcată cu ^{60}Co a fost utilizată pentru dozarea radiometrică a unor cantități de elemente de ordinul microsau chiar submicrogramelor. Astfel, Ishimori a dozat cantități de taliu variind de la 3 mg—0,5 μg [1, 2]. Același autor a mai dozat cantități de indiu de ordinul miligramelor [3]. Takashima a dozat scandiul [4] și fierul [5] sub formă de fluoruri complexe. De curînd Iațimirski și colaboratorii [6] au folosit hexammina marcată la titrarea radiometrică a ionilor SO_4^{2-}, PO_4^{3-} $Mo_7O_{24}^{6-}$.

În lucrarea de față se propun noi metode radiometrice pentru dozarea beriliului și bismutului cu ajutorul aceluiași reactiv.

Dozarea beriliului

În 1956 Th. Pirtea și colaboratorii au elaborat o metodă pentru dozarea gravimetrică a beriliului sub forma combinației complexe:

$$[(H_2O)_2\ Be_2\ (CO_3)_2(OH)_3]\ [Co\ (NH_3)_6]\cdot 3H_2O$$ [7,8]

Cantitățile cele mai mici de beriliu dozate de autori erau în jurul a 500 μg.

Folosind hexammina de cobalt marcată cu ^{60}Co s-a reușit să se extindă metoda pentru dozarea unor cantități de Be pînă la 5 μg, fără a folosi un antrenor.

Aparatura

Măsurătorile de radioactivitate s-au făcut cu un contor Geiger-Müller pentru radiații γ și un numărător tip B_2.

Pentru filtrarea precipitatului s-a confecționat un creuzet filtrant din plexiglas, ale cărui dimensiuni sînt indicate în fig. 1.

S-a utilizat hîrtie de filtru Schleicher și Schül nr. 589³, bandă albastră.

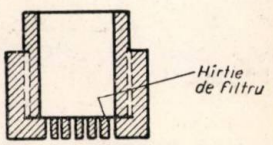


Fig. 1. Creuzet filtrant din plexiglas în mărime naturală.

Reactivii și soluțiile necesare

a) Soluția standard de beriliu s-a preparat prin dizolvarea carbonatului de beriliu în HCl diluat și s-a dozat după metoda gravimetrică [7]. Ulterior soluția s-a diluat pînă la concentrația dorită.

b) $(NH_4)_2CO_3$ solid, mojarat fin.

c) Soluția de spălare: alcool etilic 60% cu 1—2 picături de soluție concentrată de hexammină inactivă.

d) Soluția 2% de $[^{60}Co(NH_3)_6]Cl_3$ de activitate aproximativ 10 000 imp/min per mg Co. Radioactivitatea specifică a acestei soluții s-a determinat în modul următor:

Pe fundul creuzetului din plexiglas s-a așezat un disc de aluminiu de aceeași grosime ca și hîrtia de filtru cu bandă albastră. S-a înșurubat creuzetul și,

cu ajutorul unei micropipete, s-au introdus în el 0,1 ml soluție de hexammină radioactivă. S-a evaporat soluția sub lampa de infraroșu și s-a determinat radioactivitatea probei cu un contor Geiger-Müller. Cunoscînd titrul soluției s-a calculat apoi radioactivitatea corespunzătoare unui miligram de cobalt. S-au făcut mai multe determinări și s-a luat media lor.

În tabela 1 sînt date rezultatele obținute în cazul soluției noastre.

Tabela 1

Nr. probei	Soluție folosită, ml	Activitatea, imp/min/ml	Activitatea medie, imp/min/mg Co
1	0,095	19 580	
2	0,095	19 890	
3	0,094	19 638	9 557
4	0,100	19692	

Modul de lucru

Soluția slab acidă care conține 0,5—0,005 mg Be la 1 ml de soluție se tratează puțin cîte puțin cu $(NH_4)_2CO_3$ pulbere. La început precipită un carbonat bazic de beriliu, care apoi prin agitare și adăugarea unui mic exces de $(NH_4)_2CO_3$ se dizolvă *). Soluția clară obținută se tratează cu o soluție de hexammină radioactivă în picături, sub agitare continuă. Se adaugă un exces de reactiv de aproximativ 0,5—1 ml la 1 ml de soluție de analizat și se freacă bine pereții paharului cu o baghetă de sticlă, mai ales în cazul cantităților mici de beriliu. După 15 min, timp în care se mai agită de 2—3 ori, se filtrează precipitatul prin creuzetul de filtrare de plexiglas, folosind hîrtia de filtru cu bandă albastră. După aducerea precipitatului în creuzet, acesta se spală de 4—5 ori cu soluția de spălare, se trage bine la trompa de vid și se spală din nou de 2—3 ori cu alcool etilic 96%. Se scoate creuzetul de filtrare din inelul de cauciuc și se spală la exterior cu soluția de spălare, pentru a înlătura eventualele urme de soluție radioactivă, ștergîndu-l apoi cu o hîrtie de filtru. Se usucă creuzetul 2—3 min la lampa de infraroșu și se măsoară radioactivitatea precipitatului la același contor și în aceleași condiții geometrice ca și în cazul determinării radioactivității specifice a hexamminei de cobalt.

Cantitatea de beriliu m din soluția de analizat se calculează cu ajutorul formulei :

$$m = \frac{2\,A_{Be}}{A_{Co}} \cdot \frac{I}{I_0} = 0{,}3060\,\frac{I}{I_0}\ \text{mg},$$

în care :

A_{Be} este greutatea atomică a beriliului ;
A_{Co} — greutatea atomică a cobaltului ;
I — radioactivitatea precipitatului în imp/min ;
I_0 — radioactivitatea soluției de hexammină exprimată în imp/min/mg Co.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

Dozarea bismutului

Bismutul s-a dozat după metoda propusă de A. Pop [9] sub forma combinației complexe :

$$[BiCl_6]\,[Co(NH_3)_6].$$

*) Se va evita adăugarea unui exces prea mare de $(NH_4)_2CO_3$, deoarece în caz contrar se obțin valori mai mici datorită solubilizării precipitatului.

Reactivi și soluții folosite

a) Soluția standard de $BiCl_3$, al cărei titru s-a determinat prin metoda amintită, diluată ulterior pînă la concentrația dorită.
b) HCl 2 *n*.
c) Soluția 2% $[^{60}Co(NH_3)_6]\,Cl_3$ de activitate aproximativ 10 000 imp/min mg Co.
d) Soluția de spălare conținînd 2,5 ml HCl conc. (d=1,19) și 0,05 g hexammină inactivă în 100 ml apă.
e) Alcool etilic 96%.

Tabela 2

Nr. probei	Be luat, mg	A, imp/min	Be găsit, mg	Diferență, mg	Eroare, %
1	0,3520	10 979	0,3516	— 0,0004	— 0,11
2	0,3520	11 013	0,3520	—	—
3	0,3520	10 997	0,3520	—	—
4	0,1760	5 529	0,1770	+ 0,0010	+ 0,57
5	0,1760	5 500	0,1760	—	—
6	0,1760	5 495	0,1760	—	—
7	0,0880	2 743	0,0880	—	—
8	0,0880	2 761	0,0880	—	—
9	0,0880	2 749	0,0880	—	—
10	0,0422	1 361	0,0436	+ 0,0014	+ 3,32
11	0,0422	1 334	0,0427	+ 0,0005	+ 1,17
12	0,0422	1 313	0,0420	— 0,0002	— 0,47
13	0,0211	671	0,0215	+ 0,0004	+ 1,90
14	0,0211	657	0,0210	— 0,0001	— 0,47
15	0,0211	639	0,0205	— 0,0006	— 2,84
16	0,0141	433	0,0138	— 0,0003	— 2,12
17	0,0141	427	0,0136	— 0,0005	— 3,54
18	0,0141	441	0,0141	—	—
19	0,0070	193	0,0060	— 0,0010	— 14,3
20	0,0070	187	0,0060	— 0,0010	— 14,3

Modul de lucru

Soluția slab acidă (aproximativ 0,5 *n* HCl) care conține 0,5—0,01 mg Bi la 1 ml soluție se tratează cu reactivul precipitant adăugat picătură cu picătură, sub agitare continuă. Se adaugă un exces de reactiv, de circa 0,5—1 ml și se freacă bine pereții paharului cu o baghetă de sticlă, pentru a asigura precipitarea completă a bismutului.

După 1—2 ore de ședere (în cazul cantităților foarte mici de Bi — 0,05-0,01 mg Bi, paharul cu precipitat se lasă să stea peste noapte) se filtrează precipitatul la trompa de vid prin creuzetul filtrant din plexiglas, folosind hîrtie de filtru cu bandă albastră. Se trece precipitatul cantitativ din pahar în creuzet cu ajutorul soluției de spălare, se mai spală de 4—5 ori cu aceeași soluție, se trage bine la trompă și apoi se spală de 2—3 ori cu cîte 1 ml de alcool etilic 96%.

Operațiile ulterioare se execută în mod analog cu cele descrise la determinarea beriliului.

Cantitatea de bismut m din soluția de analizat se calculează cu ajutorul formulei :

$$m = \frac{A_{Bi}}{A_{Co}} \cdot \frac{I}{I_0} = 3{,}5460\,\frac{I}{I_0}\ \text{mg},$$

în care :

A_{Bi} este greutatea atomică a bismutului ;
A_{Co} — greutatea atomică a cobaltului ;
I — radioactivitatea precipitatului exprimată în imp/min ;
I_0 — radioactivitatea soluției de hexammină exprimată în imp/min/mg Co.

Rezultatele obținute sînt redate în tabela 3.

Tabela 3

Nr. probei	Bi luat, mg	A, imp/min	Bi găsit, mg	Diferență, mg	Eroare, %
1	0,394	1 066	0,395	+ 0,001	+ 0,25
2	0,394	1 057	0,392	— 0,002	— 0,50
3	0,394	1 062	0,394	—	—
4	0,158	425	0,158	—	—
5	0,158	420	0,159	+ 0,001	+ 0,63
6	0,158	424	0,158	—	—
7	0,118	312	0,116	— 0,002	— 1,70
8	0,118	318	0,118	—	—
9	0,118	320	0,119	+ 0,001	+ 0,85
10	0,079	215	0,080	+ 0,001	+ 1,26
11	0,079	213	0,079	—	—
12	0,079	210	0,078	— 0,001	— 1,26
13	0,055	142	0,053	— 0,002	— 3,64
14	0,055	145	0,054	— 0,001	— 1,82
15	0,055	148	0,055	—	—
16	0,039	100	0,037	— 0,002	— 5,13
17	0,039	94	0,035	— 0,004	—10,25
18	0,039	103	0,038	— 0,001	— 2,56
19	0,008	16	0,006	— 0,002	—25,0
20	0 008	22	0,008	—	—

Într-o lucrare viitoare se va descrie posibilitatea de folosire a metodelor propuse pentru dozarea acestor elemente în diverse produse.

BIBLIOGRAFIE

1. Ishimori T., Bull. Chem. Soc. Japan *26*, (6), 336, 1953.
2. Ishimori T. și Takashima Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. *76* (8) 858, 1955.
3. Ishimori T., Ueno K., Japan Analyst, *5*, (6), 329, 1956.
4. Takashima Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. *79*, (3), 246, 1958.
5. Takashima Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. *79*, (3), 248, 1958.
6. Iațimirski K. V., Rosliakova E. H., Trudî kom. po anal. him. *IX* (XII), 194, 1958.
7. Pirtea Th., Rev. de Chim. Buc. *7*, (7), 427, 1956.
8. Pirtea Th., Mihail G., Z. Anal. Chem. *159*, (3), 205, 1958.
9. Pop A., Studii și Cercetări de chimie, *II*, (3—4) 245, 1954.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

EFECTELE CHIMICE ALE ULTRASUNETULUI

Fiz. chim. Victoria Pribnow și fiz. chim. Maria Alexandrescu

Transformările chimice produse de undele ultrasonore au devenit în ultimul timp atît de numeroase, încît s-a propus ca studiul lor să formeze o ramură specială a chimiei : *fonochimia.*

Domeniul ultrasonor, care începe de la 20 000 vibrații/s limită inferioară convențional aleasă, se întinde pe o bandă de frecvențe de 16 octave. Exprimat în lungimi de undă, se dau următoarele valori pentru cele 3 stări de agregare ale materiei :

în aer ($v = 330$ m/s) lungimi de undă λ de la 1,6 cm pînă la $0{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm ;
în lichide ($v \approx 1\,200$ m/s) λ de la 6 cm pînă la $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ cm și
în solide ($v \approx 4\,000$ m/s) λ de la 20 cm la $4 \cdot 10^{-4}$ cm.

Cele mai scurte ultrasunete se situează, prin urmare, în același ordin de mărime cu lungimile de undă ale luminii vizibile.

Pentru producerea ultrasunetelor există mai multe feluri de generatori : mecanici, termici, electrodinamici magnetostrictivi și piezoelectrici. În magnetostricțiune și piezoelectricitate generarea ultrasunetului se bazează pe transformarea curenților alternativi de înaltă frecvență în vibrații elastice ultrasonore. În regim de lucru nu se trece peste 60 kHz.

În reacțiile chimice, ultrasunetele exercită, principial, acțiuni diferite :

a) o acțiune mecanică datorită vibrării particulelor sub influența frecvențelor ridicate.

b) o acțiune termică, în funcție de frecările produse, ca urmare a trecerii undei ultrasonore într-un mediu ; punctele maxime ale presiunilor — propagarea fiind un proces adiabatic — cum și frecarea din amestecuri eterogene sînt cauze de creșteri considerabile ale temperaturii ;

c) acțiuni fizico-chimice, în care prin accelerarea vitezei de reacție, ultrasunetele pot fi considerate ca un catalizator fizic.

Ca urmare a ultrasonării, o reacție chimică se produce numai atunci cînd într-un lichid apare fenomenul de cavitație.

Prin cavitație, în hidrodinamică se înțelege formarea de goluri într-un lichid, prin ruperea acestuia ca urmare a producerii unei puternice destinderi (de exemplu la turbine, la țîșnirea lichidelor dintr-un injector etc.). Acest fenomen este posibil într-un cîmp ultrasonor intens.

Apariția cavitației este favorizată de componenții gazoși dizolvați în lichid care formează așa numitele „puncte slabe" ; ea nu se produce în vacuum și nici sub presiuni ridicate.

Harvey și colaboratorii săi au demonstrat că, în absența nucleelor gazoase, cavitația nu se produce nici în caz că lichidul a fost supus la presiuni considerabile.

Observînd de aproape apa în care se produce cavitația, se constată cu ochiul liber

mişcarea bulelor de gaz şi lichidul face impresia că fierbe la temperatura ordinară.

Fenomenul acesta a fost observat de multă vreme, deoarece Euler îl pomeneşte încă din 1754, într-una din lucrările sale.

Legile teoretice ale fenomenului au fost stabilite de către Rayleigh.

Cercetări teoretice asupra apariţiei de sarcini electrice în fenomenul de cavitaţie au fost făcute de Frenkel, care a calculat şi intensitatea E a cîmpului electric dintr-o cavitaţie :

$$E = \frac{4e}{r} - \sqrt{N_d}$$

unde d este distanţa ce apare în momentul ruperii suprafeţei de lichid, care se îndepărtează formînd un gol cu raza r; N este numărul ionilor cuprinşi în unitatea de volum a lichidului şi e— sarcina fiecărui ion.

Pentru $N = 10^{18}$, $d = 5 \cdot 10^{-8}$ cm şi $r = 10^{-4}$ cm se obţine :

E=2 unităţi electrostatice, E=600 V/cm.

Această intensitate a cîmpului este suficientă pentru a produce descărcări electrice într-un gaz aflat sub presiunea de 1/50 at.

Descărcările electrice care au loc în fenomenul de cavitaţie, produc într-un lichid *efectul de luminiscenţă.*

O serie de cercetători, bazaţi pe observaţiuni experimentale, consideră că aceste descărcări electrice stau la baza acţiunii chimice a ultrasunetului. Efectele chimice nu au loc în anumite împrejurări ca : la o cantitate prea mare de gaze dizolvate în lichid, în geluri, în straturi prea subţiri de lichid etc.

Acţiunea chimică a ultrasunetului se exercită, mai ales, sub formă de :

a) fenomene de accelerare a unor reacţii ;

b) efecte de oxidare.

În prima categorie se poate enumera creşterea vitezei de reacţie la hidroliza dimetilsulfatului.

Prin iradieri cu ultrasunete de 10—50 kHz şi în prezenţa cavitaţiei se obţine o accelerare a reacţiei Curtius, în care hidrazida acidului benzoic, în soluţie de benzen sau anilină, se descompune prin încălzire în azot şi izocianat de fenil. Accelerarea vitezei de reacţie este proporţională cu intensitatea undei ultrasonore şi este independentă de frecvenţa sa.

Se cunoaşte, de asemenea, accelerarea reacţiilor sub influenţa ultrasunetului la : hidroliza persulfatului de potasiu, la hidroliza acetatului de etil, în soluţie apoasă acidulată cu HCl.

La hidrogenarea acetilenei, iradierea cu ultrasunete intervine, de asemenea, în sensul unei accelerări a reacţiei.

Din categoria de reacţii de oxidare, produse de undele elastice ultrasonore ca urmare a cavitaţiei, cea mai studiată este oxidarea unei soluţii apoase de KI. Supusă iradierii cu ultrasunete, după un scurt interval de timp, soluţia se colorează în galben prin punerea în libertate a iodului ; în prezenţa amidonului ca indicator soluţia trece în culoare albastră.

O serie de cercetători au dovedit prezenţa de H_2O_2, după ultrasonarea apei distilate. Reacţia a fost pusă în evidenţă prin adăugarea unei soluţii de sulfat de titan, care cu H_2O_2 dă persulfatul de titan de culoare galbenă portocalie.

Prin iradierea ultrasonoră, în apa ce conţine azot dizolvat se formează acid azotos. În 100 cm³ de apă saturată cu O_2 şi N_2, după o ultrasonare de 40 min, Polotzki a dovedit prezenţa a 0,167 mg de HNO_3, 1,59 mg de HNO_2 şi 0,151 mg H_2O_2, ceea ce arată că la reacţie au participat circa 32% din cantitatea de O_2 şi 6% din cantitatea de N_2.

S-a studiat formarea de NO_2 şi NO_3 în legătură cu *p*H-ul apei (Vitanen şi Ellfolk). Reacţia a decurs astfel : s-a trecut un curent de azot, peste o cantitate oarecare de apă ce conţine O_2, concomitent avînd loc şi iradierea cu ultrasunete. La 300 kHz şi la o intensitate sonoră de 10 W/cm², proporţional cu mărirea valorii *p*H-ului, s-a determinat o creştere puternică a cantităţii de NO_2. Cît despre cantitatea de NO_3 formată, aceasta scade cu creşterea valorii *p*H-ului pînă la 7,7, ca apoi să înceapă a se mări uşor.

În aceste reacţii, NO_3 ia naştere prin oxidarea de NO_2 de către H_2O_2, ce se formează prin ultrasonare.

După 15 min de acţiune a ultrasunetului asupra apei de la robinet cu *p*H 7, valoarea acestuia scade la 5,6 (800 kHz şi 3 W/cm²).

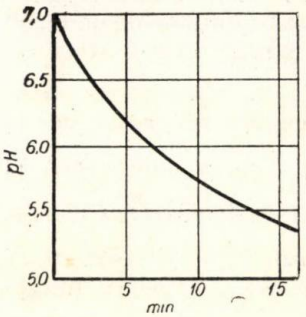


Fig. 1. Schimbarea *p*H-ului apei după ultrasonare (800 KHz — 3W/cm²).

O soluţie apoasă de CCl_4, după iradierea ultrasonoră, pune în libertate clor liber. Important este a se observa că formarea clorului are loc numai în soluţie apoasă ; în CCl_4 nedizolvată în apă nu apare clor liber nici în cazul că acţionează ultrasunete de intensităţi foarte ridicate.

Coloranţii în soluţii apoase, sub influenţa ultrasunetului, suferă transformări : soluţiile diluate de fenolftaleină, albastru de apă, albastru de bromtimol etc. devin sau incolore sau schimbă culoarea.

Într-o soluţie apoasă de H_2S, după apariţia cavitaţiei ca urmare a ultrasonării, se constată formarea unui precipitat de sulf.

Pe această reacţie s-a studiat influenţa cavitaţiei asupra efectului de oxidare. Anume, s-a

repetat experienţa, aplicîndu-se aceeaşi intensitate ultrasonoră, dar exercitînd asupra lichidului o presiune suficient de mare pentru a suprima cavitaţia. În aceste condiţii, oxidarea nu mai are loc. Acelaşi rezultat negativ a fost obţinut dacă s-a lucrat sub presiune normală, dar cu un lichid prealabil degazat, ceea ce, de asemenea, opreşte apariţia cavitaţiei.

În general, s-a observat că toate aceste reacţii au loc numai în prezenţa apei şi numai după producerea bulelor de cavitaţie.

Efectele chimice se produc după apariţia luminiscenţei, care indică ionizarea particulelor existente în fenomenul de cavitaţie.

Cercetări minuţioase făcute de G a r b a r şi P r u d h o m m e au arătat că drept urmare a cavitaţiei şi a puternicei ionizări ce se produce, *reacţia primară este dată de egalitatea :*

$$H_2O \longrightarrow H + OH$$

cu formarea în apă de radicali liberi (OH) *şi* H. Aceşti radicali liberi sînt cei ce acţionează în toate reacţiile de oxidare. Veracitatea acestor ipoteze a fost dovedită experimental.

Astfel, reacţiile chimice au loc chiar şi atunci cînd apa nu conţine oxigen, dar cuprinde alte gaze ca argon, heliu sau azot.

Reacţiile nu se mai produc dacă în apă se dizolvă H_2 sau CO_2 ; în primul caz, radicalii liberi se combină cu H. În cel de-al doilea caz, prezenţa bioxidului de carbon împiedică apariţia luminiscenţei.

Într-un cîmp ultrasonor, efectele chimice nu se exercită, nici dacă în lichid se introduc cantităţi mici de lichide cu tensiune ridicată de vapori, ca : eterul, acetona etc. Aceste substanţe, similare cu CO_2, împiedică descărcările electrice prin tensiunea ridicată a vaporilor respectivi ce pătrund în bulele de cavitaţie.

Relativ la formarea de radicali liberi în apa supusă iradierii cu ultrasunet, o comportare identică a acesteia are loc în cazul acţiunii razelor Röntgen sau a emanaţiilor radioactive; şi aici se formează în apă radicali liberi care au fost puşi în evidenţă prin efectul de inactivare asupra bacteriofagilor S_{13} şi T_4, consideraţi ca un detector biologic al acestor radicali liberi.

Pînă în prezent se cunosc puţine reacţii în care are loc o acţiune de reducere, ca urmare a ultrasonării.

O soluţie de permanganat de potasiu slab colorată în roşu, după cîteva minute de ultrasonare se colorează în brun, ceea ce dovedeşte prezenţa în soluţie a hidroxidului de Mn.

Într-o soluţie apoasă de CS_2, sub acţiunea ultrasunetului are loc o reducere pînă la H_2S.

Determinări cantitative asupra acţiunii chimice a ultrasunetului au arătat că efectele unei reacţii ating un maximum, cu creşterea intensităţii sonore (fig. 2).

Asupra substanţelor de natură organică, ultrasunetul exercită o puternică acţiune destructivă.

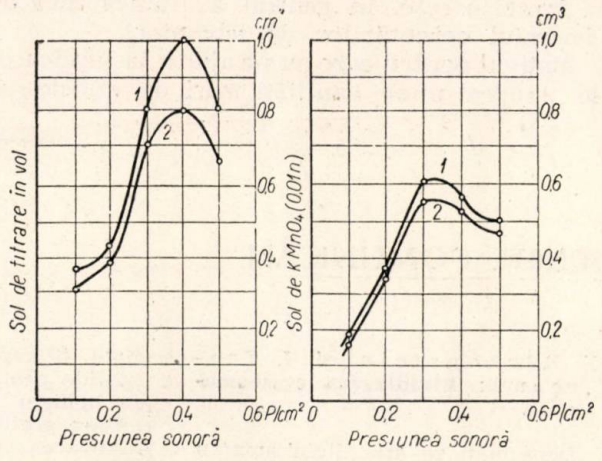


Fig. 2. Dependenţa produsului reacţiei chimice de intensitatea sonora (după N e m o t o şi O k u_i) :

a — separarea iodului dintr-o soluţie de iodură de potasiu, după o ultrasonare de 5 min cu 470 kHz ; pe ordonată, în volum, cantităţile unei soluţii 0,01 *n* de $Na_2S_2O_3$, necesare pentru titrarea iodului din 10 cm³ de soluţie : *1*) titrare imediat după ultrasonare, *2*) filtrare după o oră ;

b — decolorarea unei soluţii de $KMnO_4$: 1) 0,0025*n* ; 2) 0,075 *n*.

Hidrocarburi stabile ca benzenul, toluenul, suferă transformări după cum reiese prin dispariţia din infraroşu şi prin modificarea constantei dielectrice.

Acidul ascorbic (vitamina C) este descompus după o ultrasonare de 1/2—1 min.

Substanţele flourescente ca fluoresceina, prin iradiere cu ultrasunet, pierd proprietatea de a emite lumina fluorescentă. Acest fapt dovedeşte, încă odată, puternicul efect al ultrasunetului asupra diferitelor legături organice, deoarece din măsurătorile spectrografice în infraroşu, s-a stabilit că, pentru desfacerea legăturii C—C sînt necesare $4{,}5.10^{-5}$ dine, pentru CO trebuie $5{,}7.10^{-5}$ dine şi $9{,}7.10^{-5}$ dine pentru $C \equiv C$.

Asupra albuminoidelor, ultrasunetul exercită o acţiune de scindare ce ajunge pînă la aminoacizi, iar mai departe s-a observat o acţiune de degradare prin ultrasonare a aminoacizilor (dezaminizare).

Cu exemplele enumerate pînă acum însă, nu se epuizează varietatea efectelor chimice ale ultrasunetului.

Astfel s-a observat că procesele de fermentare sînt influenţate prin ultrasonare.

Importantă este acţiunea de polimerizare şi de depolimerizare ce exercită undele elastice ultrasonore. Intensităţile mai scăzute favorizează polimerizarea şi coagularea.

La intensităţi mari ale ultrasunetului, corespunde efectul de depolimerizare şi dispersie.

Concluzii

Intervenţia undelor elastice ultrasonore, de intensităţi mai mari, ca un factor oxidant sau similar catalizatorilor, de mărire a vitezei de reacţie, prezintă un deosebit interes tehnic.

Aceste efecte, în general, au rămas încă de domeniul cercetărilor de laborator.

Motivul pentru care nu s-a ajuns la aplicarea lor asupra unor cantităţi mari de substanţă, a fost şi rămîne preţul ridicat al aparaturii de mari dimensiuni, generatoare de ultrasunet.

Pentru introducerea proceselor ultrasonore în procesele de fabricaţie pe scară industrială, se impune construirea unor generatori de ultrasunet care să transforme rentabil energia introdusă în lichide în oscilaţii ultraacustice.

SCURTE COMUNICĂRI

E. Ruckenstein şi I. Teoreanu: **Fluidizarea cvasi-omogenă.**

După cum se ştie, fluidizarea cu gaze este, în general, neomogenă. Cu alte cuvinte, în acest caz, o parte din fluid străbate stratul sub formă de bule, iar particulele solide formează pachete de particule. Într-o lucrare precedentă [1] am adus argumente cu caracter teoretic în sprijinul împărţirii fluidizării neomogene în două domenii : *a)* un domeniu în care se formează bule stabile de gaz şi amestecarea gaz-particule individuale este mai slabă şi *b)* un alt domeniu, la viteze mai mari, în care se formează bule instabile de gaz şi amestecarea gaz-particule individuale este mai bună. Datoriţă contactului mai bun realizat în acest din urmă caz între particule şi fluid, acest fapt caracterizînd printre altele şi fluidizarea omogenă, am numit acest domeniu, domeniu de fluidizare cvasi-omogenă.

Ca argument experimental în sprijinul existenţei acestei zone cvasi-omogene poate fi adus faptul că fracţia de goluri ε poate fi reprezentată, într-un anumit domeniu, de ecuaţii valabile pentru fluidizarea omogenă (cu lichide). Acest lucru se datoreşte instabilităţii bulelor care provoacă fluctuaţii în valoarea fracţiei de goluri în diverse puncte ale stratului, fluctuaţii care se compensează reciproc cînd se determină valoarea medie în tot stratul a fracţiei de goluri ε.

Contactul mai bun dintre particule şi fluid face ca transferul de căldură sau de materie să fie mai intens, iar, în cazul reacţiilor catalitice, conversia mai mare. Iată motivul pentru care prezintă interes determinarea valorii vitezei la care fluidizarea cu gaze trece în domeniul cvasi-omogen.

Metoda pe care am folosit-o pentru determinarea acestei viteze critice se bazează pe faptul că în zona cvasi-omogenă fracţia de goluri ε poate fi reprezentată prin ecuaţii valabile pentru fluidizarea omogenă (cu lichide). Folosind deci o reprezentare grafică caracteristică pentru fluidizarea omogenă am determinat momentul de la care curba pentru fluidizarea cu gaze se suprapune cu aceea valabilă pentru fluidizarea cu lichide. Am folosit pentru aceste reprezentări grafice atît material experimental propriu, cît şi unele date din literatură [2].

Corelarea rezultatelor privind viteza critică de tranziţie a fost făcută cu ajutorul grupurilor fără dimensiuni

$$E \equiv \frac{W_{cr}}{(\nu g)^{1/3}},\quad Ga \equiv \frac{gd^3}{\nu^2},$$

$$Z \equiv \frac{d}{D}\,10^4,\quad \Gamma \equiv \frac{\gamma_s - \gamma_f}{\gamma_f} \text{ şi}$$

$$\mathcal{H} \equiv \frac{H}{D},$$

la care conduce analiza dimensională.

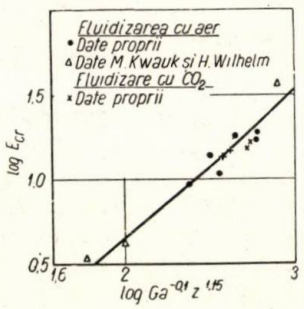


Fig. 1.

Prelucrarea materialului de care dispunem conduce la curba din fig. 1, care poate fi reprezentată prin ecuaţia

$$E = 0{,}09\ ZGa^{\,0{,}087}.$$

Această curbă desparte domeniul de fluidizare cu neomogeneităţi stabile de cel cu neomogeneităţi instabile.

Notaţii

d — diametrul particulei ;
D — diametrul coloanei de fluidizare ;
g — acceleraţia gravităţii ;
H — înălţimea stratului înainte de fluidizarea sa ;
W — viteza gazului ; W_{cr} — valoarea lui W în momentul tranziţiei ;
γ_s — greutatea specifică a solidului ;
γ_f — greutatea specifică a fluidului ;
ν — viscozitatea cinematică a fluidului ;
ε — fracţia de goluri.

Institutul Politehnic, Bucureşti.

BIBLIOGRAFIE

1. Ruckenstein E. şi Teoreanu I., Revista de Chimie *XI*, p. 137, 1960.
2. Wilhelm R. H. şi Kwauk M., Chem. Eng. Progress *44*, 201, 1948.

M. Sterescu, V. Topa, S. Arizan, S. Iacobescu şi Z. Teodorescu: **Identificarea şi dozarea spectrofotometrică a 6-cloro-7-sulfamido-3, 4-dihidro-1, 2, 4-benzotiodiazin-1, 1-dioxidului (Hidroclorotiazid, Hidrodiuril).**

Hidrodiurilul este unul din medicamentele cele mai active, cu acţiune diuretică şi hipotensivă.

Sinteza acestui medicament a fost obţinută şi în cadrul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice din Bucureşti. Pentru sinteză se ciclizează 4-cloro-6-amino-benzen-1, 3-disulfonamida cu aldehidă formică.

Deoarece proprietăţile acestei substanţe sînt apropiate de ale clorotiazidei (diuril), iar în literatură nu s-au găsit indicaţii privitoare la metode de analiză, s-a efectuat un studiu spectrofotometric în U.V. pentru a se stabili o metodă specifică de identificare şi dozare.

În urma studiului efectuat s-a stabilit că hidrodiurilul prezintă în soluţii de hidroxid de sodiu $n/5\,000$ o curbă de absorbţie caracteristică, pe care am prezentat-o în fig. 1 (curba *a*). Examinînd această curbă se observă că ea prezintă două maxime pronunţate, la 222 mμ şi respectiv 274 mμ şi un maximum plat, mai puţin pronunţat la 318 mμ. Valoarea destul de mare a co-

eficientului de extincție permite, așa cum se va arăta mai departe, dozarea pe cale spectrofotometrică, a unei cantități foarte mici de substanță.

Concentrația la care s-a lucrat (10^{-5} g/ml) fiind aproape de limita de solubilitate (la concentrații mai mari, substanța nu se dizolvă complet), am socotit necesar să efectuăm o serie de măsurători pentru a ne convinge că legea Beer-Lambert poate fi aplicată. Aceste măsurători au arătat că pînă la o concentrație de 10^{-5} g/ml inclusiv, legea Beer-Lambert se poate aplica.

De asemenea, s-a observat că spectrul de absorbție al hidrodiurilului variază în funcție de *p*H-ul solventului, așa cum rezultă din fig. 1, în care s-au prezentat spectrele de absorbție în soluție de hidroxid de sodiu $n/200$, $n/1\,000$ și $n/5\,000$. Se observă că odată cu creșterea *p*H-ului, maximul de la 222 mμ descrește, iar cel de la 274 mμ crește. Acest fapt pune în evidență o influență puternică a solventului asupra spectrului de absorbție al substanței.

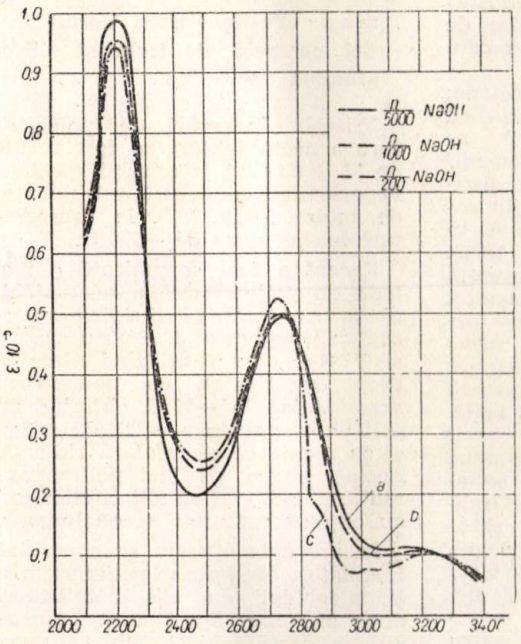


Fig. 1. Studiul spectrelor în funcție de concentrația de NaOH.

Pe baza curbei de absorbție în soluție de hidroxid de sodiu $n/5\,000$ s-a stabilit următoarea metodă de identificare și dozare.

I. *Identificare.* Substanța trebuie să prezinte două maxime: la 222 mμ (E_1) și la 274 mμ (E_2), iar raportul $1{,}9 < \frac{E_1}{E_2} \leqslant 2$, în care E_1 și E_2 reprezintă valorile extincțiilor la 222 și 274 mμ.

II. *Dozare.* Se dizolvă 0,25 g hidrodiuril în 50 ml soluție apoasă de hidroxid de sodiu $n/10$; se diluează 2 ml la 100 ml cu apă; se aduc 5 ml din această soluție din nou la 50 ml cu apă. Cu această

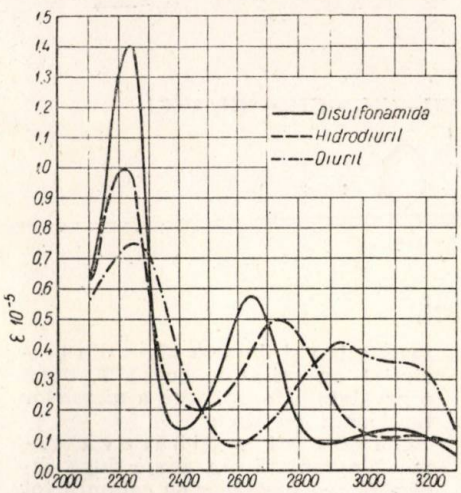


Fig. 2. Spectrele de absorbție în U.V. ale hidrodiurilului, diurilului și disulfonamidei.

concentrație (10 γ/ml) se pot face citirile care, în cazul unei substanțe pure și pentru o grosime de 1 cm dau $E_1 = 0{,}990$ și $E_2 = 0{,}495$, unde E_1 și E_2 sînt extincțiile la 222 mμ, respectiv 274 mμ.

Luînd în considerație datele de mai sus, rezultă:

$E^{1\,\%}_{1\,cm} = 990$ pentru $\lambda = 222$ mμ

și $E^{1\,\%}_{1\,cm} = 495$ pentru $\lambda = 274$ mμ.

Concentrația probei de analizat se calculează după formulele:

$$C = \frac{10}{0{,}99} E'_1 \ \gamma/ml \text{ sau } C = \frac{10}{0{,}495} E'_2 \ \gamma/ml,$$

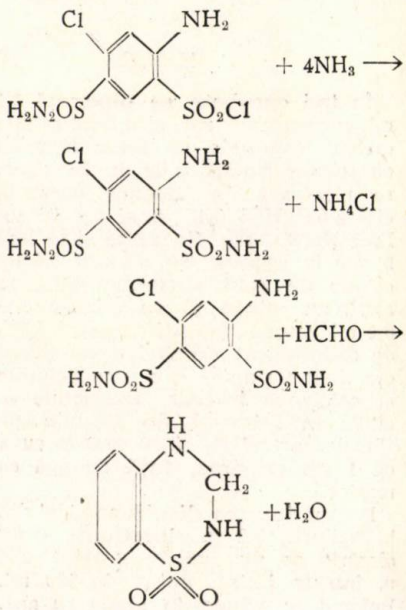
în care E'_1 și E'_2 sînt extincțiile citite la spectrofotometru în dreptul lungimilor de undă $\lambda = 222$ mμ, respectiv 274 mμ.

Metoda este rapidă, precisă (eroarea metodei sub 2%) și specifică. Se observă în fig. 2 că spectrele de absorbție ale hidrodiurilului, diurilului și disulfonamidei sînt diferite. Folosind un spectrofotometru obișnuit se pot doza cantități de ordinul zecilor de γ/ml; s-a folosit un spectrofotometru Zeiss cu oglinzi.

Lucrarea s-a efectuat în cadrul Institutului de Fizică București și în colaborare cu Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice.

S. Arizan și M. Sterescu: **O nouă metodă de dozare a 4-cloro-6-amino-benzen-1, 3-disulfonamidei (Disulfonamida metacloranilinei)**

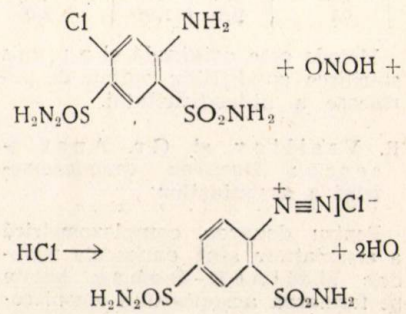
În sinteza 6-cloro-7-sulfamido-3, 4-dihidro-1, 2, 4-benzotiodiazin-1, 1-dioxidului (Hidrodiuril, Hidroclorotiazid), medicament cu acțiune diuretică și hipotensivă, una din fazele intermediare este disulfonamida metaclor-anilinei. Reacțiile decurg conform schemei:

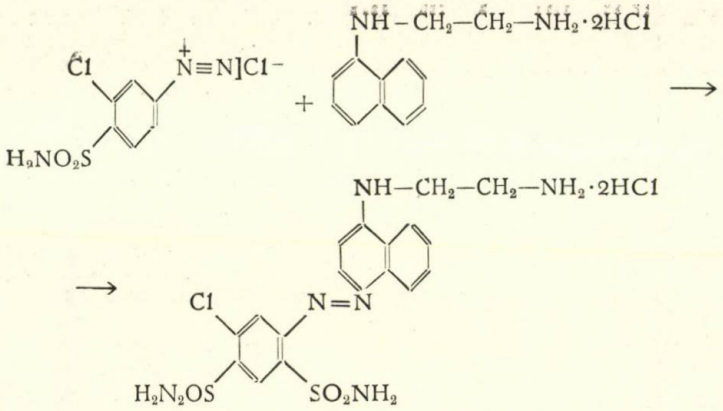


Deoarece din studiul efectuat s-a constatat că în hidrodiuril se poate găsi ca impuritate disulfonamida, a fost necesar să se stabilească o metodă specifică și sensibilă pentru determinarea acesteia. În literatura de specialitate nu s-au găsit metode care să poată fi aplicate în cazul acesta.

Metoda stabilită folosește reacția de culoare pe care o dă disulfonamida prin diazotare și cuplare cu diclorhidratul de *N*-1-naftil-etilendiamină. Reacția decurge conform schemei din p. 300.

Pentru stabilirea curbei etalon de extincție a disulfonamidei 0,025 g substanță se dizolvă într-un balon cotat de 250 ml, în 5 ml soluție de NaOH *n*. Balonul se aduce la semn cu apă.





În trei eprubete se pipetează 0,1 ml, respectiv 0,2 ml, şi 0,3 ml soluţie etalon. Volumele se aduc la 2 ml cu soluţie NaOH 0,02 *n*. Se agită, se pipetează în fiecare eprubetă cîte 2 ml HCl 0,1 *n* şi 0,4 ml soluţie $NaNO_2$ 1%. Se agită şi se lasă 5 min în repaus. Se adaugă 0,4 ml soluţie de acid sulfamic 0,4%, se agită un minut şi se adaugă cîte 0,4 ml reactiv (soluţie apoasă 0,1% de diclorhidrat de *N*-1-naftil-etilendiamină). Se agită din nou. Soluţiile se colorează în roz. Extincţiile se citesc în interval de 10 min pe filtrul spectral S_{53} (530 mμ) în cuva de 1 cm grosime, faţă de apă ca martor.

Pentru dozarea disulfonamidei din hidrodiuril, 0,2 g hidrodiuril, exact cîntărit, se dizolvă în 2 ml NaOH *n*, într-un balon cotat de 100 ml. Balonul se aduce la semn cu apă. Într-o eprubetă se pipetează 1 ml din această soluţie. Volumul se aduce la 2 ml cu soluţie NaOH 0,02 *n*. Se lucrează mai departe aşa cum s-a arătat la stabilirea curbei etalon de extincţie. Extincţia citită se raportează la curba etalon.

Cu ajutorul acestei metode s-a dozat disulfonamida din numeroase şarje de hidrodiuril. Eroarea metodei nu depăşeşte ±4% (tabela 1).

Tabela 1

Hidrodiuril, %	Disulfonamidă Luat, %	Disulfonamidă Găsit, %	Eroare, %
99,8	0,2	0,205	+ 2,5
99,6	0,4	0,39	— 2,5
99,2	0,8	0,79	— 1,3
99	1,0	1,04	+ 4,0
98,5	1,5	1,56	+ 4,0
98	2,0	1,96	— 2,0

Metoda este originală şi a permis stabilirea condiţiilor optime de purificare a hidrodiurilului.

R. Vasiliev şi Gr. Anastasescu: **Dozarea complexometrică a arseniaţilor**

Pentru dozarea complexometrică a arseniaţilor sînt cunoscute metodele Malinek-Rehak bazate pe formarea arseniatului amoniaco-magnezian şi dozarea Mg^{2+} din precipitat cu eriocrom negru T, după o prealabilă îndepărtare a metalelor trivalente cu tiron.

Gurevici şi Jihareva dozează arseniaţii din aliaje după îndepărtarea metalelor cu cationiţi tot prin intermediul arseniatului amoniaco-magnezian, folosind ca indicator albastru crom acid.

Cercetările noastre ne-au condus la stabilirea unui procedeu avantajos de dozare complexometrică indirectă a arseniaţilor prin intermediul Bi^{III} în mediu acid, spre deosebire de metodele citate care folosesc mediu alcalin.

Tehnica propusă este următoarea: se cîntăresc la balanţa analitică aproximativ 0,30 g substanţă, se aduc într-un balon cotat de 100 ml, se dizolvă în cîţiva ml apă distilată (în cazul arseniaţilor puţin solubili în apă, aceştia se dizolvă în 0,5—1 ml soluţie acid azotic 10%). Se adaugă apoi dintr-o biuretă 40 ml soluţie de azotat de bismut, 0,05 *M* (preparată din carbonat bazic de bismut 14,30 g ; acid azotic concentrat 71,5 ml ; apă distilată pînă la 1 000 ml). Se completează cu apă distilată la semn şi se agită. Se filtrează aruncînd primii 20-30 ml; următorii 50 ml din filtrat se aduc într-un flacon de titrare şi se adaugă 0,5 ml soluţie 0,10% de indicator violet de pirocatechină şi se titrează cu o soluţie de complexon III 0,05 *M* pînă la primul viraj (violet). Se mai toarnă 200 ml apă şi se continuă titrarea pînă la virajul indicatorului de la albastru violet la galben.

Metoda propusă de noi a fost aplicată cu rezultate bune la dozarea arseniatului de sodiu ($AsO\ Na_2H.7H_2O$) oficinal, a arseniaţilor de calciu, de cupru şi de plumb, cei din urmă fiind folosiţi în agricultură.

Cercetările noastre au arătat că dozarea complexometrică a arseniaţilor prin metoda propusă de noi nu este interferată de prezenţa cationilor: NH_4^+ ; Li^+ ; Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+}; Ba^{2+}; Al^{3+}; Zn^{2+}; Ce^{3+}; Mn^{2+} Co^{2+}; Ni^{2+}; Cd^{2+}; Cu^{2+}; Pb^{2+}; UO_2^{2+} ; Ag^+.

Interferează: Fe^{3+}; Ga^{3+}; In^{3+}; Zr^{4+}; Th^{4+}; Hg^{2+}.

Prezenţa arseniaţilor şi a percloraţilor, de asemenea, nu împiedică dozarea.

Interferează: Cl^-; SO_4^{2-}; PO_4^{3-}; $Cr_2O_7^{2-}$.

În vederea îndepărtării Cl^-, noi am obţinut rezultate bune adăugînd 10 ml soluţie de azotat de argint 10% în balonul cotat, înainte de introducerea soluţiei 0,05 *M* de azotat de bismut, iar pentru îndepărtarea SO^{2-} am procedat în mod analog, folosind 10 ml soluţie de azotat de bariu 10%.

Eroarea metodei nu depăşeşte erorile admise în complexometrie ; de asemenea, solubilitatea arseniatului de bismut nu influenţează sensibil precizia determinărilor.

Procedeul propus de noi este simplu, rapid, exact şi evită inconvenientele metodelor de dozare a arseniaţilor, bazate pe reacţii de oxido-reducere.

Institutul de Cercetări Farmaceutice şi Controlul Medicamentelor.

Lupu Alexandru şi M. Coman: **Polimerizarea acetaldehidei pe oxid de toriu şi silice-alumină**

Primele încercări de polimerizare a acetaldehidei au fost făcute de M. Letort în condiţii speciale, vaporii fiind condensaţi sub punctul de topire (—123,3°C), la temperaturi foarte joase de —200°C.

Recent a fost comunicată o metodă de polimerizare a acetaldehidei la temperaturi mai ridicate Cercetătorii japonezi J. Furukawa şi T. Saegusa, utilizînd alumină drept catalizator, au polimerizat acetaldehida la —70°C, obţinînd un polieter cu structura —$[CH(CH_3)O]_n$— şi cu greutatea moleculară ridicată. Aceiaşi autori studiind polimerizarea acetaldehidei cu alţi catalizatori au obţinut rezultate neconcludente.

În prezenta lucrare se comunică rezultatele obţinute în polimerizarea acetaldehidei cu alţi catalizatori decît alumina. S-a studiat polimerizarea acetaldehidei sub acţiunea catalitică a silice-aluminei şi a oxidului de toriu. Silice-alumina a avut un conţinut de 90% siliciu şi 10% aluminiu, pH=6, granulele avînd formă sferică cu diametrul de 3 mm; oxidul de toriu a fost preparat prin calcinarea azotatului de toriu la 600°C. Alumina s-a utilizat sub formă de granule cu dimensiuni 3/3 mm.

Toţi catalizatorii au fost activaţi înainte de a fi utilizaţi prin calcinare la 500—600°C.

S-au obţinut polimeri cu diferite greutăţi moleculare în funcţie de natura catalizatorului utilizat.

Rezultă că silice-alumina şi oxidul de toriu catalizează reacţia de

polimerizare a acetaldehidei obținîndu-se polimeri solizi albi, cauciucoși, cu greutăți moleculare mari, de ordinul sutelor de mii, solubili în acetonă și metiletilcetonă.

În funcție de catalizatorul utilizat se pot obține polimeri cu diferite grade de polimerizare, punîndu-se în evidență o metodă de reglare a greutății moleculare a poliacetaldehidei.

perioada de inducție a fost de 10—12 ore.

În timpul experimentării s-a constatat că procesul de polimerizare este influențat în mod deosebit de viteza de introducere a vaporilor de acetaldehidă în mediul de reacție. Această viteză nu trebuie să depășească o anumită limită critică care este de 0,010—0,013 g/cm^3 volum catalizator/min.

Tabela 1

INFLUENȚA NATURII CATALIZATORULUI ASUPRA GREUTĂȚII MOLECULARE A POLIACETALDEHIDEI

Natura catalizatorului	Greutatea moleculară	Gradul de polimerizare	Conversie acetaldehidă în polimer, %
Alumină	234 000	5 300	55—60
Silice-alumină	158 000	3 590	40—50
Oxid de toriu	62 000	1 409	30—40

În cazul în care s-a utilizat silice-alumină sau oxid de toriu drept catalizator, perioada de inducție a reacției de polimerizare s-a redus la 3—4 ore, spre deosebire de cazul în care s-a folosit alumina și cînd încercarea de polimerizare a acetaldehidei sub formă lichidă a condus la obținerea numai a unor polimeri lichizi.

Polimerizarea s-a efectuat în următoarele condiții: 20 cm^3 acetaldehidă obținuți prin depolimerizarea *p*-acetaldehidei cu acid sulfuric, s-au distilat la o presiune de 5 mm col. Hg timp de 2 ore pe granule de catalizator răcite la —60... —75°C, cu o baie de zăpadă carbonică în acetonă. Amestecul de reacție s-a menținut la —60°C timp de 75 ore. După 4—24 ore lichidul devine vîscos, iar după 67—70 ore este gelifiat. Polimerul se depune în porii și la suprafața catalizatorului de unde se extrage cu 100 cm^3 acetonă și se precipită în 600 cm^3 apă distilată. Acetona se introduce răcită la —10°C, iar precipitarea se face în apă răcită la +1°C, deoarece poliacetaldehida are tendința de a se depolimeriza. Se obține un elastomer de culoare albă, care se usucă în vid la temperatura camerei.

Polimerul s-a caracterizat prin determinarea greutății moleculare în metiletilcetonă la 28°C. S-a determinat viscozitatea și s-a calculat greutatea moleculară cu ajutorul formulei: $[\eta] = 3{,}36.10^{-4}M^{0.68}$.

(după F. A. Bovey și R. C. Wands).

Institutul de Cercetări Chimice București

DIN ACTIVITATEA ASIT

RADIOIZOTOPII ÎN CERCETAREA ȘI INDUSTRIA CHIMICĂ

În zilele de 7—8 martie a avut loc la București prima consfătuire republicană cu tema „Radioizotopii în cercetarea și industria chimică", consfătuire organizată de Secția de Chimie — Comisia de Radiochimie — condusă de tov. dr. G. Ioanid.

Tov. conf. I. Drimuș, președintele Secției de Chimie a salutat consfătuirea, după care tov. acad. prof. S. Țițeica a rostit cuvîntul de deschidere.

În cuvîntarea rostită, acad. S. Țițeica a arătat progresele importante făcute în domeniul utilizării energiei nucleare în scopuri pașnice, pe plan mondial, în cei trei ani între conferințele internaționale pentru energia nucleară. S-au prezentat și realizările mai însemnate din țara noastră, subliniindu-se importanța acestei consfătuiri care va trebui să dezbată și să dea soluții în ce privește liniile de cercetare și de aplicare a radioizotopilor în producție, pentru viitor.

În continuare s-au prezentat referate generale, comunicări originale sau de contribuții, și anume:

C. Chiotan: **Prepararea izotopilor radioactivi în R.P.R.**

Referentul a prezentat posibilitățile de preparare a izotopilor radioactivi. Principalii izotopi radioactivi se pot prepara pe două căi: prin bombardarea (iradierea) nucleelor elementelor stabile cu particule elementare (neutroni, protoni, deuteroni, helioni, fotoni) sau prin extragerea și separarea lor din produșii de fisiune a combustibilului nuclear uzat.

S-a expus pe larg tehnologia obținerii izotopilor pe faze, și anume:

— alegerea materiei prime, pregătirea, controlul;

— pregătirea țintelor și containerelor pentru iradiere;

— obținerea izotopilor semifabricați prin iradiere în reactor și în ciclotron, urmată de păstrarea în depozit, măsurarea activității și prelucrarea semifabricatelor.

Prelucrarea semifabricatelor se face prin: pregătirea produselor fără prelucrarea chimică; prelucrarea chimică a preparatelor și sinteze de combinațiuni marcate; pregătirea surselor și articolelor cu radioizotopi.

După măsurarea activității și analizare, urmează divizarea în porțiuni standard și ambalarea în containere de transport.

După descrierea amănunțită a fiecărei faze, s-a prezentat obținerea preparatelor și combinațiuni marcate care se realizează prin operații chimice sau metode radiochimice: precipitări, filtrări, cristalizări, schimb izotopic, schimb ionic pe rășini.

În încheiere referentul a prezentat lista izotopilor care se prepară la I.F.A. și forma chimică în care se livrează.

C. Chiotan și A. Genunche: **Obținerea fierului radioactiv din combinații complexe, prin reacții Szillard-Chalmers**

Fierul radioactiv este unul dintre elementele mult utilizate ca trasor în metalurgie, biologie etc. În comunicarea prezentată s-au dat rezultatele studiilor

făcute asupra comportării diferitelor combinaţiuni complexe ale fierului la acţiunea neutronilor lenţi. S-au luat în considerare combinaţiile complexe de tip octoedric şi combinaţiile cu legătură complexă internă.

L. Ciplea, P. Florican şi M. Oncescu: **Surse de gammagrafie produse la Institutul de Fizică Atomică**

În ultimul timp, gammagrafia, respectiv radiografia, cu ajutorul razelor gamma emise de anumiţi izotopi radioactivi, a devenit indispensabilă în multe ramuri industriale. Un exemplu concludent este sudura utilizată în toate construcţiile metalice.

Radiografia permite controlul pieselor turnate, înainte de a suferi operaţiile costisitoare de prelucrare. De asemenea, radiografia permite urmărirea comportării materialelor în perioada de sudură.

Radioizotopii prezintă unele avantaje din punctul de vedere al aplicării la radiografii, şi anume:

— sînt mai uşor de manipulat şi transportat decît unităţile de raze X convenţionale;

— nu depind de nici o sursă de curent;

— prezintă o largă gamă de energie a fotonilor gamma;

— utilizarea lor este mai economică decît a instalaţiilor cu raze X.

Lucrarea a prezentat studiile făcute la Institutul de Fizică Atomică în acest domeniu. S-a prezentat prototipul de aparat de gammagrafie realizat după concepţie proprie, precum şi modul de lucru cu acest aparat.

Al. Busilă: **Principii pentru proiectarea şi organizarea laboratoarelor de radiochimie**

Caracteristicile specifice lucrărilor cu radioizotopi impun anumite cerinţe suplimentare, în ceea ce priveşte utilajul, aparatura şi încăperile destinate laboratoarelor.

Lucrarea a prezentat o clasificare a laboratoarelor ţinînd seamă de: natura operaţiilor efectuate; de proprietăţile fizice ale substanţelor radioactive; de nucleizii radioactivi pe care îi conţin substanţele radioactive şi de cantitatea de substanţă luată în lucru.

Laboratoarele de radiochimie se pot împărţi în două mari clase:

1. Laboratoare specializate (prelucrări de combustibil).

2. Laboratoare nespecializate (obişnuite de radiochimie).

Laboratoarele nespecializate se împart în:

— Laboratoare de tip I sau „laboratoare reci", asemenea laboratoarelor de chimie analitică obişnuită, cu mici modificări.

— Laboratoare de tip II sau „laboratoare semifierbinţi", numite şi laboratoare tip pentru radioizotopi, putîndu-se executa lucrări cu un nivel de activitate pînă la 10 mCu pentru substante cu radioactivitate mare; 10 Cu pentru substanţele cu radioactivitate slabă. În aceste laboratoare sînt necesare modificări în funcţie de pericolele de iradiere internă şi externă.

— Laboratoare tip III sau „laboratoare fierbinţi" sau laboratoare de înaltă activitate, putîndu-se efectua lucrări pînă la 100 Cu.

Referatul a prezentat în amănunţime caracteristicile constructive şi de utilare a fiecărui tip de laborator.

Gh. Furnică: **Protecţia organismului cu ajutorul unor compuşi chimici împotriva acţiunii nocive a radiaţiilor ionizante**

Protecţia împotriva acţiunii dăunătoare a radiaţiilor şi elaborarea mijloacelor de prevenire şi tratament ale maladiei actinice sînt indispensabile pentru securitatea folosirii pe scară largă a diferitelor surse de radiaţii şi a substanţelor radioactive.

După o prezentare a proceselor fizico-chimice declanşate de către radiaţii în contact cu substanţa vie, referentul a expus cercetările efectuate la noi în ţară, privind sintezele unor substanţe de protecţie chimică împotriva iradierilor externe şi interne.

Colectivul de cercetători de la M.F.A. a sintetizat cistamina — bază şi clorhidrat — ascorbatul, salicilatul şi succinatul de cistamină.

La ICECHIM s-a sintetizat cistamină — HCl, cistamină — 2HCl şi ascorbat de cistamină.

La Cluj, filiala I.C.C.F. a sintetizat seretonina.

Lucrarea a prezentat schemele de reacţie folosite la sintetizarea acestor substanţe şi randamentele obţinute.

În continuare s-au expus rezultatele experienţelor obţinute de radioprotecţia chimică pe animale, experienţe efectuate la Institutul Oncologic în colaborare cu colectivul M.F.A.

Rezultatele acestor cercetări au arătat că substanţele radioprotectoare grăbesc revenirea la situaţia normală a compoziţiei sîngelui şi a aspectului histologic al ţesuturilor. De asemenea, s-a remarcat o prevenire a modificării biochimice provocate de radiaţii.

Apoi, lucrarea a prezentat date în legătură cu protecţia împotriva contaminării interne cu radioizotopi, problemă importantă în cazul lucrului curent cu radioizotopi.

Împiedicarea resorbţiei izotopilor radioactivi se face cu ajutorul unor substanţe complexante, care pot lega ionul respectiv într-un complex stabil.

I. Gaspar şi D. Şerban: **Decontaminarea în cadrul laboratoarelor care lucrează cu izotopi radioactivi**

În lucrare s-au prezentat măsurile necesare în vederea prevenirii accidentelor de lucru prin contaminare.

S-au descris amănunţit factorii care influenţează contaminarea, precum şi metodele de decontaminare, şi anume:

— decontaminarea cu ajutorul aspiratoarelor de praf;

— decontaminarea prin spălare cu apă sau vapori;

— decontaminarea prin spălare cu apă şi detergenţi sau vapori şi detergenţi;

— decontaminarea prin tratare cu reactivi chimici;

— decontaminarea prin ştergere;

— decontaminarea prin imersie;

— decontaminarea prin răzuire şi şlefuire;

— decontaminarea prin arderea suprafeţelor contaminate;

— decontaminarea prin dezintegrare naturală.

Procedeele de decontaminare s-au tratat în raport cu iradierea obiectelor contaminate şi cu gradul de contaminare.

G. Ioanid: **Aplicarea izotopilor radioactivi în industria chimică**

În acest referat s-a tratat utilizarea radioizotopilor în industria chimică, insistîndu-se asupra realizărilor din tara noastră în acest domeniu.

D. Ştefănescu: **Realizări la I.F.A. în domeniul chimiei radiaţiilor**

În acest referat s-au prezentat problemele de cercetare în domeniul chimiei radiaţiilor, ale Institutului de Fizică Atomică.

Activitatea de cercetare în domeniul chimiei iradiaţiilor, la I.F.A. s-a îndreptat în următoarele direcţii:

1. Acţiunea radiaţiilor asupra unor polimeri.

2. Transferul de energie de excitaţie în soluţii lichide şi solide, sisteme rigide; această direcţie de cercetare a avut pînă acum ca prim scop prepararea scintilatorilor plastici şi sub formă de soluţii care constituie o metodă utilizată pentru studiul transferului de energie.

3. Reacţii chimice în soluţii efectuate sub acţiunea radiaţiilor ionizante.

Referentul a prezentat o serie de lucrări realizate la I.F.A., de exemplu: hidroclorurarea cauciucului natural dizolvat sub acţiunea radiaţiilor ionizante; studiind acţiunea radiaţiilor gamma asupra soluţiilor

de cauciuc natural deproteinizat în diferiți solvenți organici cloruraţi, ca tetraclorura de carbon. monoclorbenzen, se constată o dezvoltare a unei cantităţi de acid clorhidric, iar soluţia de cauciuc deproteinizat iniţial limpede trece într-un gel elastic şi transparent.

Pornind de la această observaţie s-au supus soluţiile de cauciucuri la acţiunea iradiaţiilor gamma, astfel ca să se producă cantităţi suficiente de acid clorhidric care ar putea provoca hidroclorurarea cauciucului. Referentul a prezentat detalii privind partea tehnologică a experimentării, precum şi determinările spectrului de absorbţie în infraroşu, electronogramele şi analizele chimice efectuate înainte şi după iradiere. Analizele efectuate au dovedit formarea cauciucului hidroclorurat.

În lucrare s-au expus şi cercetările efectuate în vederea vulcanizării sub acţiunea neutronilor a unui poliester care nu se poate vulcaniza cu sulf prin tratamentul tehnic obişnuit şi care a fost preparat la I.F.A. direct din uleiul de ricin. Prin vulcanizare s-a obţinut un corp elastic şi adeziv.

În continuare s-au mai expus o serie de lucrări importante, realizate la I.F.A. şi s-au arătat cercetările care sînt în curs în acest an.

G. Ioanid, Al. Drăguţ, I. Drimuş, A. Stoian şi V. Dumitrescu: **Radiaţiile ionizante, iniţiator al reacţiei de oxidare a parafinei**

Lucrarea a prezentat rezultate obţinute de către colectivul de cercetări de la ICECHIM şi I.F.A. în privinţa oxidării parafinei prin iradierea cu sursă de ^{60}Co sau produşi de fisiune.

B. Hlevca, F. Dragnea şi M. Dinescu: **Lucrările de polimerizare şi grefare sub influenţa radiaţiilor ionizante**

În lucrare s-a prezentat posibilitatea unei noi tehnologii, şi anume copolimerizarea prin grefare care face ca un monomer oarecare să se lege de radicalii liberi formaţi, sub influenţa radiaţiilor, de un polimer. Copolimerul astfel obţinut are în general proprietăţi superioare copolimerilor obţinuţi pe cale chimică.

În continuare s-au prezentat căile utilizate în experienţele efectuate de colectivul de la ICECHIM, şi anume: s-au utilizat filme de polietilentereftalat, poliamide, poliesteri nesaturaţi, iar ca monomer s-a utilizat acrilonitrilul, metacrilatul de metil şi stirenul.

După ce s-a arătat mecanismul de grefare s-au prezentat proprietăţile copolimerilor obţinuţi.

D. Arizan, P. Adrian şi A. Constantinide: **Sterilizarea cu radiaţii gamma a medicamentelor**
Nota 1. Sterilizarea fiolelor cu apă distilată.

Cercetînd comportarea medicamentelor sterilizate faţă de procedeul de sterilizare cu radiaţii gamma, colectivul de la ICECHIM şi-a propus să înlocuiască actuala sterilizare printr-un proces continuu, automatizat, proces avantajos pentru industrie.

Prima etapă a studiului a constat în cercetarea sterilizării fiolelor cu apă distilată. Fiolele cu apă distilată preparate de fabrica „Fiola" au fost supuse iradierii cu radiaţii gamma produse de ^{60}Co. S-au supus iradierii loturi experimentale de 50—100 bucăţi.

Apoi s-au prezentat determinările făcute în vederea stabilirii dozei de radiaţii necesare sterilizării, cum şi parametrii principali necesari proiectării unei instalaţii industriale de sterilizare.

D. Arizan, P. Adrian, A. Constantinide: **Sinteze de medicamente cu atomi marcaţi**

Lucrarea a prezentat utilizările medicamentelor marcate în tratamentul clinic, în cercetarea medicală, ca mijloace terapeutice în scopul studierii stării funcţionale a unor sisteme fiziologice.

În continuare s-au prezentat cîteva exemple de sinteză a medicamentelor marcate ca sinteza acidului glutamic, a vitaminei D_3, a colesterinei ^{14}C, epicolesterinei ^{14}C, colesteril ^{14}C — benzoat — şi altele.

Colectivul de la ICECHIM (care a prezentat această lucrare) în colaborare cu Fabrica de Antibiotice Iaşi au sintetizat şi penicilina radioactivă ^{35}S.

În lucrare s-a descris partea experimentală, cum şi încercările de determinare a activităţii biologice.

S. Ionescu: **Aplicarea izotopilor radioactivi în cercetarea chimică**

Referatul a început cu o amplă prezentare din punct de vedere istoric a aplicării trasorilor izotopici în studiul chimiei anorganice.

Apoi s-a tratat întrebuinţarea indicatorilor radioactivi în analiza chimică, descriindu-se unele dintre metodele radiochimice mai folosite, bazate pe precipitări, filtrări sau centrifugări, şi anume: dozarea cobaltului din soluţie chlorhidrică, separarea platinei de iridiu şi de aur, separarea pămînturilor rare. S-au descris şi dozări radiometrice de substanţe organice.

Referatul a tratat şi schimbul izotopic, respectiv reacţia de schimb, care apare cînd atomii unui element interschimbă între două sau mai multe forme chimice, proces care nu poate fi detectat decît prin metoda atomilor marcaţi.

În încheiere s-a prezentat aplicarea indicatorilor radioactivi la calculul constantelor de viteză, precum şi aplicările radiaţiilor ionizante în domeniul polimerizărilor.

R. Ripan, Cr. Marcu şi N. Pascu: **Realizări în radiochimie la Institutul de Chimie al Academiei R.P.R. Filiala Cluj şi la Catedra de Chimie anorganică a Universităţii Babeş-Bolyai**

După o prezentare generală a aplicării izotopilor radioactivi în chimie, lucrarea a prezentat lucrările de cercetare efectuate la Institutul de Chimie al Academiei R.P.R. — Cluj şi Universitatea Babeş-Bolyai, lucrări care se pot împărţi în mai multe grupe, şi anume:

— Cercetarea structurii combinaţiilor complexe anorganice.

— Stabilirea unor constante legate de combinaţiile cercetate.

— Determinarea şi izolarea izotopilor radioactivi.

În vederea cercetării structurii combinaţiilor complexe ca izo- şi poliheteroacizi în soluţii de electroliţi, s-au folosit metodele radiocromatografice.

Astfel s-a studiat domeniul de stabilitate a heteropoliacizilor (acid silico şi fosfowolframic). S-au făcut studii privind schimbul izotopic între diferiţi radicali ai wolframului. Folosind schimbul izotopic şi metoda echivalenţei sau neechivalenţei s-a cercetat structura hexametafosfatului de stronţiu.

O altă direcţie în care s-au desfăşurat cercetările colectivului de la Cluj a fost stabilirea unor serii de constante cu ajutorul indicatorilor radioactivi, şi anume: constanta de solubilitate, coeficientul de repartiţie etc.

O altă preocupare a acestui colectiv a fost obţinerea şi izolarea izotopilor radioactivi. Astfel s-a elaborat un nou procedeu de obţinere a telurului, procedeu care va intra în faza pilot.

S-a lucrat şi în domeniul proceselor industriale, primele studii fiind legate de obţinerea aurului, argintului şi metalelor neferoase care apar în legătură cu telurul.

În prezent sînt în studiu şi probleme legate de stabilirea unor metode de analiză radiometrică.

T. Costea: **Procese de revenire în efectul Szillard-Chalmers**

Studiul proceselor asociate efectului Szillard-Chalmers, în cristale, prezintă un interes deosebit, mai ales din două puncte de vedere. Un prim aspect îl constituie producerea radioizotopilor de mare activitate specifică. Prin cercetarea acestor procese se pot alege condiţiile optime de iradiere, în scopul citat. Celălalt aspect îl constituie aportul adus de metoda Szillard-Chalmers în studiul solidului, problemă fundamentală a fizicii moderne. Ambele aceste aspecte interesează îndeaproape I.F.A.

Referatul a prezentat rezultate obținute în laboratoarele de radiochimie I.F.A. Astfel, o primă problemă atacată a fost lămurirea rezultatelor contradictorii găsite în literatura de specialitate, referitor la retenția activității de către proba iradiată. S-a observat că rezultatele pot fi interpretate prin prisma unui proces de revenire ce atinge un echilibru dinamic care are loc în timpul iradierii în reactor. S-a găsit că retenția la saturație crește liniar cu logaritmul dozei debit γ din timpul iradierii.

Un tratament postiradiere cu radiații γ produce revenire doar în probele care în reactor au fost iradiate în prezența unei doze debit γ mai mici.

S-a efectuat un tratament termic al probelor iradiate în scopul determinării energiei de activare a procesului de revenire. În continuarea studiului s-a căutat să se vadă dacă toate probele se comportă la fel, indiferent de condițiile în care au fost iradiate în reactor. Într-adevăr, s-a observat o comportare diferită de la probă la probă. În intenția de a elucida această problemă, care are o mare importanță în unele cazuri, s-au efectuat o serie de cercetări care au permis obținerea unei ecuații general valabile, în care intervin constante de material.

Cercetările sînt în curs, datorită interesului pe care îl prezintă acest domeniu.

I. Găinar: **Reacții de schimb izotopic în mediu heterogen**

Reacțiile de schimb izotopic în mediu heterogen au un caracter complex, reacțiile cele mai importante care compun schimbul izotopic fiind: difuzia în fază lichidă, adsorbția ionilor la suprafața cristalelor, reacția la interschimb la suprafață, recristalizarea.

În lucrarea prezentată s-au arătat cercetările efectuate în vederea identificării proceselor elementare care compun schimbul izotopic și determinarea contribuției fiecărui proces la fenomenul total de schimb izotopic.

O. Constantinescu: **Contribuții la studiul schimbului ionic pe rășini cationice. Folosirea solvenților organici ca agenți eluanți în schimbul cationic**

Schimbul ionic pe rășini schimbătoare constituie una dintre preocupările de cercetare ale laboratorului de radiochimie de la I.F.A.

În această lucrare s-au prezentat studiile făcute în vederea separării unor ioni pe cationul romînesc R-21 (rășini provenite din condensarea derivaților sulfonici ai fenolului cu aldehida formică).

În vederea aprecierii posibilităților analitice ale acestei rășini, s-au încercat separări pentru o serie de perechi de cationi cu proprietăți chimice apropiate, ca:

$$Na^{+}—K^{+};\ Ca^{2+}—Ba^{2+};\ La^{3+}—Ce^{3+};\ Th^{4+}—UO_2^{2+}.$$

Rezultatele obținute au dovedit că rășina este selectivă.

Într-o altă serie de lucrări s-a studiat posibilitatea folosirii solvenților organici în amestec cu acizi minerali, ca agenți eluanți în schimbul cationitic. Din încercările făcute s-a stabilit că folosirea amestecului de cetonă, acid clorhidric și apă la eluția selectivă a ionilor de La, Ce, Pr; Tb, Dy, Ho, Er; Yb, Lu — absorbiți pe cationiți, oferă o bază pentru separarea lor analitică.

T. Născuțiu: **Lucrările cercetătorilor de la I.F.A. cu privire la folosirea izotopilor radioactivi în chimia analitică**

În referat s-au prezentat lucrările efectuate la I.F.A. cu privire la metodele radiometrice de analiză.

Astfel s-a studiat determinarea potasiului în explorarea și exploatarea zăcămintelor de săruri potasice.

Metodele radiometrice care folosesc drept trasori izotopii radioactivi artificiali au fost utilizate la dozarea beriliului, bismutului și a mercurului.

Un alt domeniu în care s-au efectuat lucrări importante a fost analiza prin titrare radiometrică și analiza prin radioactivare. De asemenea s-au făcut cercetări cu caracter original în cromatografia pe schimbători de ioni.

Gh. Dumitrescu: **Dozări radiochimice în siderurgie**

În cadrul ICEM s-au făcut o serie de dozări radiochimice în siderurgie, folosind metode radiochimice sau metode radiofizice.

În lucrare s-au prezentat dozările radiochimice care prezintă un interes deosebit din punct de vedere industrial, și anume:

— dozarea rapidă a fosforului, în timpul elaborării oțelului, în convertizorul Thomas;
— dozarea incluziunilor nemetalice exogene din oțeluri;
— dozarea urmelor de fosfor în fierul pur;
— dozarea urmelor de sulf din metale;
— dozarea urmelor de oxigen în metale și aliaje;
— dozarea argintului în aliaje;
— dozarea niobiului în aliaje de crom-niobiu;
— dozarea borului din oțel.

Gh. Ioanid: **Măsurători radiometrice în industria chimică**

*

În urma referatelor și comunicărilor prezentate, cum și din discuțiile purtate, s-au elaborat o serie de recomandări, și anume:

1) Ministerul Industriei Petrolului și Chimiei să întocmească evidența întreprinderilor în care măsurătorile radiometrice pot aduce contribuții în privința îmbunătățirii proceselor tehnologice și al economiilor, trasînd sarcini în acest sens institutelor ICECHIM, PETROCHIM și Întreprinderii de Carotaj și Prospecțiuni de Foraj-Extracție.

2) Institutul de Fizică Atomică și Institutul de Cercetări Chimice să ia măsuri pentru organizarea de laboratoare de sinteză de combinațiuni marcate, în număr cît mai mare, necesare cercetărilor tuturor laboratoarelor din țară (chimice, biologice, metalurgice, agrochimice etc.).

3) Institutul de Fizică Atomică să întocmească norme pentru organizarea și amenajarea laboratoarelor pentru lucrări cu radioizotopi precum și a instalațiilor mobile care lucrează pe teren.

4) Institutul de Cercetări Chimice să ajute organizarea de laboratoare de radiochimie în principalele combinate chimice și să le îndrumeze în rezolvarea problemelor de producție specifică.

5) Institutul de Fizică Atomică și Institutul de Cercetări Chimice să continue cercetările în domeniul chimiei radiațiilor.

6) Institutul de Cercetări Chimice în colaborare cu fabricile de medicamente și fabrica de penicilină să extindă lucrările privind sterilizarea medicamentelor cu radiațiile gamma.

7) Se recomandă Ministerului Industriei Grele și tuturor celorlalte departamente să extindă metoda gammagrafiei sudurilor și pieselor metalice, avîndu-se în vedere că în prezent Institutul de Fizică Atomică produce aparate complete în acest scop.

8) Să se continue colaborarea între toate laboratoarele de radiochimie din țară, prin schimb de informații, prin consultări și eventual prin schimb de aparatură.

9) Secția de chimie a Consiliului Central ASIT-Comisia de radiochimie să organizeze anual consfătuiri pe această temă.

Participanții la consfătuire își exprimă convingerea că prin aplicarea în practică a acestor recomandări se va aduce o contribuție importantă la dezvoltarea industriei chimice în țara noastră.

In dorința de a veni în ajutorul inginerilor și tehnicienilor din întreprinderi și institute pentru ridicarea nivelului lor profesional și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicațiile de specialitate asupra ultimelor noutăți din domeniul tehnologiei chimice.

Tovarășii care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacției, indicînd titlul materialului și numerele indicative aflate la sfîrșitul lui.

Chimie anorganică

„BURETE DE ARGILĂ" PENTRU ADSORBȚIA PRODUSELOR RADIOACTIVE

Se pot obține din argilă calcinată, diatomacee și un agent de spumare „bureți de argilă" care servesc la adsorbția deșeurilor radioactive din ape reziduale, în proporție de pînă la 200% din greutatea proprie. Buretele încărcat cu ^{90}Sr sau cu ^{137}Cs și încălzit la 1 300°C nu mai cedează materialul radioactiv, dacă este spălat cu apă. Acest material poate servi, de asemenea, ca sursă de radiație γ sau β.

05—1—010

OBȚINEREA IZOTOPULUI RADIOACTIV ^{74}As ÎN CICLOTRON

Cercetătorii sovietici au obținut izotopul radioactiv al arsenului, avînd greutatea moleculară 74, în ciclotron. Arsenul radioactiv a fost obținut prin bombardarea germaniului metalic cu deuteroni de 10,8 MeV. Germaniul bombardat a fost tratat întîi cu apă regală fierbinte timp de 15—20 min și apoi prelucrat mai departe în vederea obținerii AsH_3, respectiv a arsenului metalic.

^{74}As obținut are o perioadă de înjumătățire de 18,4 ± 0,4 zile și are o constantă de ionizare de 4,29 R/h în C.

05—1—011

RECUPERAREA ACIDULUI SULFURIC ȘI A OXIDULUI DE FIER DIN SULFAT DE FIER

Sulfatul de fier ($FeSO_4 . 7H_2O$) este un deșeu care se formează în cantități foarte mari la decaparea fierului, precum și la fabricarea albului de titan.

La încălzirea sulfatului de fier, la 60—80°C, se scindează trei molecule de apă de cristalizare, la 120—130°C șase molecule, iar la 250°C se formează sarea anhidră și are loc concomitent descompunerea sulfatului, conform reacției :

$$2FeSO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 14H_2O + SO_3 + SO_2$$

care este completă la 650°C.

La prima vedere se pare că metoda cea mai practică ar fi deshidratarea și descompunerea sulfatului de fier într-o singură fază. Totuși, această metodă este neadecvată deoarece o încălzire din exterior a cantităților mari de sulfat de fier cristalizat, într-un vas închis, este impracticabilă ; pe de altă parte fiindcă la o încălzire directă cu gaze fierbinți, bioxidul de sulf rezultat ar fi prea diluat pentru o prelucrare rațională. De aceea, procedeul se execută în două faze distincte, și anume : în prima fază se lucrează în pat fluidizat, la o temperatură la care se scindează șase molecule de apă de cristalizare. Această operație are loc într-un cuptor, unde sulfatul de fier heptahidrat este alimentat cu ajutorul unui transportor-melc. A doua fază se execută într-un cuptor cu etaje, de construcție obișnuită, încălzit cu gazele rezultate de la arderea prafului de cărbune brun. La arderea cărbunelui brun se lucrează cu exces de cărbune, pentru obținerea oxidului de carbon, care se arde apoi, cu un adaos de aer, și trece apoi chiar în prezența sulfatului de fier în bioxid de carbon avînd căldura necesară reacției de descompunere. Avînd în vedere cantitatea redusă de gaze de ardere necesară pentru cea de-a doua fază a reacției, concentrația bioxidului de sulf în amestec este destul de ridicată pentru a putea fi prelucrat în acid sulfuric.

Actualmente este în funcțiune o instalație de o capacitate de prelucrare de 180 000 t/an sulfat de fier, care produce 58 000 t acid sulfuric de 96% și 12 000 t/an oxid de fier cu un conținut de 62—63% Fe.

05—1—012

OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA URANIULUI-233

Prin iradierea toriului-232 într-un reactor se formează uraniu-233, pe lîngă protactiniu-233 și unele produse de fisiune.

Uraniul-233 este un element fisionabil ca și uraniul-235 sau plutoniul-239. De aceea, uraniul-233 poate fi obținut în reactoare de tip „breeder".

Toriul-232 se transformă prin captarea unui neutron termic în izotopul instabil toriu-233, iar acesta în protactiniu-233. Prin emisie de raze β, ^{233}Pa se transformă în uraniu-233, care este un element relativ stabil, avînd o perioadă de înjumătățire de $1,62 \cdot 10^5$ ani. Din acest motiv, cantitatea de uraniu-233 crește constant în timpul funcționării reactorului. Pe lîngă această reacție principală, au loc reacții secundare, care dau naștere la toriu-231 și uraniu-234.

În cursul prelucrării amestecului obținut, se ivesc următoarele probleme :

— separarea uraniului-233 de toriu, de protactiniu și de produsele de fisionare ;

— separarea toriului-232 de protactiniu și de produsele de fisionare și

— separarea protactiniului-233 de produsele de fisionare.

Separarea nu poate fi efectuată prin precipitarea consecutivă a componenților, din cauza comportării lor similare la această operație. Din acest motiv, se lucrează după metoda de extracție cu solvenți organici a soluției apoase a azotaților. Solventul organic ales a fost tributilfosfatul, care se diluează cu petrol lampant (Kerozină). Conținutul în tributilfosfat al amestecului de solvent organic variază în jurul a 40%.

Procesul tehnologic are următoarele faze : dizolvarea toriului (combustibilului), extracția cu solvent a toriului și a uraniului, reextracția apoasă a toriului, reextracția apoasă a uraniului, purificarea uraniului-233 și recuperarea protactiniului.

La dizolvarea toriului în acid azotic se adaugă amestecului de reacție ioni de fluor, care inhibează pasivarea metalului. Reacția de dizolvare are loc într-un vas de oțel anticorosiv.

Prin întrebuințarea metodei descrise se poate obține în mod economic uraniu-233, într-o aparatură relativ simplă, care poate fi ușor telecomandată, în vederea protecției eficace a personalului. Un dezavantaj al metodei îl constituie faptul că tributilfosfatul se descompune încet, formînd mono și dibutilfosfat, care are o influență defavorabilă asupra desfășurării procesului de extracție.

05—1—013

Macromolecule

ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR POLIETILENEI CU AJUTORUL FLUORULUI

Printr-un adaos de 0,3—3,5% în greutate fluor pe suprafața foliilor sau a recipienților confecționați din polietilenă, se obține o perfectă impermeabilitate față de gazele din atmosferă, față de uleiurile lichide și față de mirosuri, fără ca celelalte proprietăți ale polietilenei să se modifice.

Procedeul de fluorurare este simplu și economic. După o curățire foarte atentă a obiectelor, care urmează a fi fluorurate, pentru a se evita o eventuală aprindere, care ar fi posibilă datorită acțiunii fluorului, se pun în contact cu o ceață de fluor sau cu un amestec de fluor și un gaz inert, la temperatură sub 50°C.

Durata tratamentului variază în funcție de dimensiunile obiectelor și de grosimea pereților lor, precum și de concentrația fluorului și temperatură.

Transparența, flexibilitatea, proprietățile mecanice și rezistența față de razele ultraviolete nu sînt influențate de acest tratament. 05—4—011

AMBALAJE ASIGURATE CONTRA ȘOCURILOR, DIN POLIETILENĂ ȘI FIBRE REZISTENTE

Pentru transportul instrumentelor sensibile, a tuburilor Röntgen ș. a. și pentru livrarea de medicamente, plasmă sanguină etc. s-a realizat un nou procedeu de ambalaj, care este perfect asigurat contra șocurilor.

Ambalajul constă dintr-o manta (înveliș) de polietilenă, în formă de tub, suspendat prin înșurubare într-un recipient confecționat din fibre rezistente. Materialul care urmează a fi transportat se introduce în tubul de polietilenă care este fixat atît la partea superioară, cît și la cea inferioară cu ajutorul unor inele din fibre rezistente. Se înșurubează manșeta tubului prin rotirea acestor inele, ceea ce face posibilă o suspendare elastică a materialului. Învelișul exterior al ambalajului constă din două părți : una din fibre dure, cealaltă din tablă. Aceste două părți alunecă una într-alta, după sistemul telescopic. 05—4—012

REALIZAREA FILMELOR DIN FLUORURĂ DE POLIVINIL

Filmul de fluorură de polivinil este în special recomandabil pentru folosiri exterioare și în scopuri industriale. Primele mostre realizate în laborator nu au prezentat fenomene de casanță sau decolorare nici după o expunere de 10 ani. Fluorura de polivinil poate fi folosită în produse la care se cer rezistențe la temperaturi de —50 la +130°C. Ea poate fi folosită pentru industria agricolă (sere, film de protecție pe ogoare etc.) structuri rigide, industria electrotehnică, dar în special ca un material de acoperire pentru laminate. De asemenea poate fi metalizată în vid și formată la căldură, prezentînd interes ca material de finisaj protector în construcții metalice prefabricate, precum și pentru acoperișuri de clădiri. 05—4—013

Probleme diverse

ANALIZA CONTINUĂ ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Pentru asigurarea unei calități superioare a produsului, randamentul maxim al producției și siguranța exploatării, condiții mereu crescînde puse de industria chimică modernă, cu flux de fabricație continuu, s-au dezvoltat și se introduc în anii din urmă aparatele automate de analiză continuă. Aceste aparate supraveghează funcționarea instalațiilor prin controlul produsului și semnalizează abaterile, sau intervin direct asupra organelor de reglare.

Costul aparatelor de analiză continuă este destul de ridicat, însă economiile care se obțin sînt atît de importante încît amortizarea investiției se face în cele mai multe cazuri în timp mai scurt de un an.

Printre locurile de aplicare cele mai curente pentru aceste aparate, se citează :

— intrarea fluxului de alimentare (pentru reglarea procesului în raport cu compoziția materiei prime) ;

— ieșirea circuitelor de absorbție sau epurare a gazelor (pentru detectarea materiilor rămase în flux, care pot contamina catalizatorii sau produsul final) ;

— camerele de reacție (pentru semnalizarea concentrațiilor periculoase de reactivi) ;

— ieșirea camerelor de reacție (pentru semnalizarea modificărilor de activitate a catalizatorilor) ;

— fluxul de produs tratat într-o cameră de reacție (pentru detectarea acumulărilor de substanțe inerte);

— ieșirea produsului (pentru detectarea neconformităților cu prescripțiunile) ;

— detectarea toxicității sau naturii explosive a atmosferei.

Se descriu următoarele categorii de analizoare continue :

— *spectrograful de masă*, care permite analiza gazelor și lichidelor în fluxul tehnologic, mai rapid decît prin celelalte metode și nu este limitat la anumiți compuși sau concentrații ; sensibilitatea este de ordinul 10—30 părți la 1 milion ;

— *analizorul prin radiații infraroșii* servește la determinarea cantitativă a prezenței unui anumit gaz în fluxul analizat ;

— *analizorul prin refractometrie* poate detecta variații ale indicelui de refracție al mediului de analizat de ordinul 0,03% ; se utilizează pentru analiza unor amestecuri de fluide, analiza produselor la diferite nivele în coloanele de distilare etc. ;

— *analizorul bazat pe viscozitate* se utilizează în special pentru controlul conformității cu prescripțiile produsului final, controlul proceselor de polimerizare, amestecuri, produse petrolifere ;

— *cromatograful pentru faza de vapori* prezintă o robustețe foarte bună, precizie excepțională, ușurință de întreținere și simplitate ; servește la analizarea compoziției unui flux cu mai multe componente ;

— *colorimetrul continuu* permite analiza cantitativă a unei anumite componente într-un amestec, analiza calității unui produs după culoare, sau a turbidității ;

— *analizoare de umiditate*.

Se dau o serie de exemple de aplicare a analizoarelor continue. 05—7—005

SUDAREA CU ULTRASUNETE A MATERIALELOR PLASTICE

În cadrul Catedrei de sudură a școlii superioare tehnice „Bauman" din Moscova și al Institutului de Energetică din Moscova a fost elaborat un procedeu nou pentru sudarea materialelor plastice cu ajutorul ultrasunetelor. Noul procedeu asigură o productivitate mare, consum redus de energie, modificări minime ale proprietăților materialului, suduri rezistente și sigure, realizarea de îmbinări care prin procedeele normale nu sînt posibile, sudări etanșe la grosimi mari ale pieselor, îmbinări cap la cap la țevi și bare.

La sudarea materialelor plastice cu ajutorul ultrasunetelor, oscilațiile elastice ultrasonore introduse în piesele de sudat produc încălzirea materialelor la locul de contact, datorită absorbirii energiei oscilațiilor la nivelul de separare a celor două suprafețe de sudat, în timp ce restul grosimii materialului rămîne rece. Acest lucru permite sudarea și a materialelor cu grosimi mari.

Foarte bune rezultate de sudare s-au obținut cu sticla organică, viniplast, polietilenă, clorvinil, capron, nylon, poliamid etc. 05—7—006

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

97. NAFTALINA $C_{10}H_8$
(urmare)

Gudroanele sînt distilate în instalaţii continue, iar vaporii formaţi sînt condensaţi fracţionaţi. Fracţiunea mijlocie obţinută astfel, conţinînd naftalină, fenoli şi crezoli, este pompată caldă în instalaţii de cristalizare unde, prin răcire naftalina cristalizează. Pentru a separa fenolii şi crezolii antrenaţi în masa de naftalină, de aceasta, naftalina brută astfel obţinută este sfărîmată şi centrifugată, iar fenolii şi crezolii astfel separaţi sînt trimişi împreună cu lichidul rămas de la cristalizarea naftalinei în instalaţiile de recuperarea fenolilor.

După centrifugare, naftalina este spălată cu apă caldă pentru a elimina restul fenolilor neseparaţi prin cristalizare şi apoi uscată şi livrată ca atare cu un punct de topire de 74—76°C, calitate satisfăcătoare pentru fabricarea anhidridei ftalice.

Pentru obţinerea unei naftaline purificate, cu un punct de topire de peste 79°C, naftalina brută este supusă unei distilări, după care, produsul distilat este spălat într-un vas prevăzut cu agitator, cu o soluţie fierbinte diluată de hidroxid alcalin pentru eliminarea urmelor de fenol şi apoi, cu acid sulfuric concentrat pentru eliminarea piridinelor. După spălare naftalina este din nou distilată, iar vaporii formaţi sînt condensaţi la lichid care este solidificat în forme sau pe valţuri pentru a se obţine solzi.

Utilizări: Aproximativ 4/5 din producţia mondială de naftalină este folosită la fabricarea anhidridei ftalice pentru care motiv naftalina se consumă brută în proporţii corespunzătoare şi numai în proporţie de 20% rafinată. Ceilalţi consumatori, cu pondere mai mică dar nu de mai mică importanţă sînt: betanaftolul, care consumă circa 10% din producţia de naftalină, intermediari folosiţi în industria colorantilor cum şi naftalina folosită ca agent insectifug împotriva moliilor. Producţia naftalinei este condiţionată pe de o parte de volumul producţiei de produse de distilare a cărbunilor, iar pe de altă parte de natura acestora. În randamentul în naftalină pe tona de cărbuni, un rol important îl deţin condiţiile de distilare a cărbunilor respectiv, instalaţiile folosite. Astfel prin distilarea cărbunilor în retorte verticale de gaz se obţin în medie 0,9 kg naftalină /t de cărbune, în cuptoare de cocs 2,8 kg naftalină pe t de cărbune, iar în retortele de gaz orizontale pînă la 5 kg naftalină /t de cocs.

Naftalina rafinată se obţine cu un *randament* de 80% faţă de cea brută.

98. BETA-NAFTOLUL $C_{10}H_7OH$

Se obţine prin sulfonarea naftalinei urmată de topirea alcalină a naftalinbetasulfonatului de sodiu. Naftalina introdusă în sulfonator este încălzită la 90°C sub agitare continuă, peste naftalina topită se adaugă continuu acid sulfuric concentrat în cantitate egală. Temperatura se ridică la 160°C şi se menţine apoi cîteva ore pentru terminarea reacţiei. În timpul sulfonării apa rezultată împreună cu o mică cantitate de naftalină distilă şi după condensare este recuperată, uscată şi reutilizată. Prin sulfonare se obţine o masă de reacţie ce conţine 85% acid betanaftalinsulfonic şi 15% acid alfanaftalinsulfonic; acesta din urmă este îndepărtat prin suflare de abur uscat care hidrolizează izomerul alfa eliberînd naftalina care este antrenată, recuperată, uscată şi refolosită. Această hidroliză are loc la 160—165°C recuperîndu-se astfel aproximativ 18% din cantitatea de naftalină iniţial introdusă în reacţie. Din aceasta, 15% reprezintă de fapt naftalina rezultată din hidroliza acidului alfanaftalinsulfonic, restul de 3% rezultînd din distilarea naftalinei în timpul sulfonării. Masa rezultată prin sulfonare, conţinînd circa 0,1% izomer alfa este trecută într-un neutralizator unde este trecută în sare de sodiu cu ajutorul unei soluţii reziduale de sulfit de sodiu rezultat la topirea alcalină. Bioxidul de sulf rezultat este utilizat la acidifierea betanaftolatului topit.

O altă metodă de neutralizare constă în tratarea acidului betanaftalinsulfonic diluat cu masa de reacţie rezultată de la o topire alcalină anterioară, cu care prilej ionul de sodiu de la betanaftolatul de sodiu se înlocuieşte reciproc cu ionul de hidrogen de la acidul betanaftalinsulfonic.

O altă metodă de neutralizare constă în tratarea soluţiei diluate de acid betanaftalinsulfonic cu carbonat de sodiu. Bioxidul de carbon degajat din această reacţie este folosit

ca agent de acidifiere a betanaftolatului de sodiu cu mai puține dificultăți decît bioxidul de sulf. Masa de reacție este filtrată la cald pentru a elimina sărurile anorganice și răcită pentru a cristaliza betanaftalinsulfonatul de sodiu, care este introdus într-un topitor unde la temperaturi între 295° și 305°C este tratat cu hidroxid de sodiu în proporție de 2,8 părți betanaftalinsulfonat de sodiu la o parte hidroxid de sodiu. Masa de reacție este menținută la 300°C circa șase ore după care este introdusă în apă sau într-o apă rezultată de la spălarea betanaftolului de la o șarjă anterioară. Soluția fierbinte astfel rezultată este spălată la cald și apoi introdusă într-un vas de acidifiere în care se introduce bioxidul de carbon rezultat de la o neutralizare anterioară a acidului betanaftalinsulfonic cu carbonat de sodiu. Pentru completarea acidifierii se adaugă masei de reacție o mică cantitate de acid sulfuric. Betanaftolul brut se separă ca strat superior și se decantează. Stratul superior conținînd un amestec de sulfit de sodiu, sulfat de sodiu și carbonat de sodiu este răcit pentru recuperarea betanaftolului dizolvat care se găsește în proporție de pînă la 10%. Betanaftolul brut este spălat cu apă pînă cînd apa de spălare nemaiconținînd săruri își menține densitatea inițială și după spălare. Apele de spălare pot fi folosite la dizolvarea unei topituri ulterioare. După spălare, betanaftolul este supus unei distilări sub vid.

Randamentul în betanaftol față de naftalină este de 74%, iar față de betanaftalensulfonat de sodiu de 84%.

Consumurile specifice de materii prime necesare obținerii unei tone de betanaftol făcînd neutralizarea acidului betanaftalensulfonic și carbonatului de sodiu sînt următoarele :

Naftalină	1 090 kg
Acid sulfuric (66°Bé)	1 360 kg
Carbonat de sodiu	820 kg
Hidroxid de sodiu	775 kg.

Utilizări : Aproximativ 2/3 din producția de betanaftol este folosită în industria coloranților, iar restul în industria prelucrării cauciucului ca antioxidant. Mici cantități se folosesc și în industria farmaceutică.

Datorită faptului că principalul consumator de betanaftol este industria coloranților organici de sinteză, instalațiile de betanaftol se construiesc ca secții independente în cadrul uzinelor de coloranți. Capacitatea uzuală a instalațiilor de betanaftol variază între 500 și 5 000 t/an, investiția fiind în cazul instalațiilor mari de circa 1 000 rb/t an.

Deși betanaftolul se poate prepara prin hidroliza betanaftilaminei cu ajutorul acizilor diluați sub presiune sau prin fierberea clorurii de 2-naftalen diazoniu, singurul procedeu economic din punct de vedere al industrializării este cel menționat prin sulfonare și topire alcalină.

99. NITROPARAFINELE $C_nH_{2n+1}NO_2$

Se obțin prin nitrarea directă a alcanilor cu acid azotic în fază gazoasă. De exemplu, pentru prepararea nitropropanului, propanul este încălzit la 430—450°C și trecut într-un reactor la presiunea de 7—10 at, în amestec cu acid azotic de 75% injectat în reactor prin mai multe duze. Cantitatea de acid azotic injectată prin fiecare duză a reactorului este astfel calculată încît căldura latentă de vaporizare a acidului azotic să fie compensată de exotermicitatea reacției de nitrare, astfel ca temperatura mediului de reacție să poată fi menținută între 390 și 440°C. Proporția molară între propan și azot este în medie de 5 : 1. Reactorul confecționat din otel inoxidabil este căptușit în interior cu sticlă.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite pentru a se condensa nitropropanul format și acidul azotic diluat. Propanul nereacționat împreună cu celelalte produse de oxidare în fază gazoasă sînt trimise la o instalație de recuperarea propanului care este recirculat. Stratul de nitroparafine separat este supus unei fracționări, iar acidul azotic diluat este concentrat și utilizat pentru o nouă nitrare. Pentru eliminarea produselor colorate rezultate din reacție nitroparafinele sînt spălate succesiv cu o soluție de 5% bicarbonat de sodiu și apoi cu o soluție de 5% bisulfit de sodiu. Prin varierea parametrilor de reacție se pot obține fracțiuni diferite de nitroparafine la nitrarea propanului. În mod uzual din propan prin nitrare se obține nitrometan între 10—30%, nitroetan 20—25% și nitropropan între 55 — 65%.

Consumurile specifice pentru obținerea unei tone de nitroparafine (toate cele trei produse menționate mai sus) sînt următoarele :

Propan	490 kg
Acid azotic (100%)	695 kg.

Utilizări : Nitroparafinele au început să fie fabricate la scară semiindustrială aproximativ din anul 1940, dar producția industrială a început abia după circa 15 ani. Datorită utilizărilor crescînde pe care nitroparafinele le-au căpătat în ultimii ani, ca solvenți și drept combustibili în rachete, producția acestora a crescut simțitor.

RECENZII

Prof. dr. Hans Kühl, *Zement-Chemie* (Chimia cimenturilor). Volumul II, *„Natura specifică şi fabricarea lianţilor hidraulici" (Das Wesen und die Herstellung der hydraulischen Bindemittel)*. Ediţia a treia prelucrată, VEB Verlag Technik Berlin, R.D.G. 1958 (788 pagini, 124 figuri, 54 tabele şi 2101 note bibliografice).

Tratatul de *„Chimia Cimenturilor"* a distinsului savant german, prof. dr. Hans Kühl adînceşte bazele ştiinţifice şi practice ale tehnologiei lianţilor hidraulici, şi poate fi folosită nu numai de studenţi, ingineri, chimişti, cercetători şi tehnicieni de toate categoriile, ci şi de specialiştii cu o bogată experienţă în acest domeniu.

Această lucrare se bucură de un larg răsunet în cercurile ştiinţifice şi tehnice din lumea întreagă. Noua ei ediţie constituie o documentată vedere de ansamblu asupra stării actuale a problemelor din domeniul chimiei şi tehnologiei cimenturilor şi a lianţilor hidraulici în genere.

Apariţiei volumului II a acestui preţios tratat, în a treia ediţie, i-a precedat, în anul 1956, a treia ediţie a volumului I, radical prelucrat (345 pagini, 85 figuri, 9 tabele şi 162 ecuaţii).

Aceasta tratează despre bazele fizico-chimice ale chimiei cimenturilor (*„Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Zement-Chemie"*) şi are următorul conţinut :

1. Constituţia materiei (gaze, lichide, solide, stări cristaline şi sticloase).
2. Sistemele disperse (dispersiuni, soluţii, coloizi).
3. Echilibrele sistemelor omogene (principii, echilibre de gaze şi soluţii, viteze de reacţii).
4. Echilibrele termice ale sistemelor eterogene (sisteme unare, echilibre la soluţii, echilibre în stare topită, sisteme binare, ternare, cuaternare etc., viteze de reacţii).
5. Căldura (teoria cinetică, principiile termodinamicii, termochimia).
6. Pirochimia (procedee de ardere, determinări la temperaturi înalte).
7. Optica (bazele opticii cristalelor, procedee optice de cercetare).
8. Roentgenologia (obţinerea şi caracteristicile razelor X, procedee de cercetare roentgenografică) şi microscopia electronică.

Volumul II, pe care-l recenzăm aici, tratează despre natura lianţilor hidraulici şi fabricarea lor. Volumul se compune dintr-o parte teoretică, care constituie *„chimia cimenturilor"* propriu-zisă şi o parte practică, care descrie aplicarea acesteia la fabricarea lianţilor hidraulici şi în special a cimenturilor.

Faţă de ediţia precedentă (1952), noua ediţie este mărită cu 104 pagini, 17 figuri şi 3 tabele, plus un număr important de trimiteri bibliografice recente.

Datorită sistematizării perfecte şi tratării clare a bogatului material de specialitate, făcut cu competenţă, textul arid, privitor la cele mai mici amănunte ale diferitelor probleme, se citeşte cu uşurinţă; autorul mînuieşte fraza cu măestria unui talentat literat, ceea ce este un mare merit şi în acelaşi timp o raritate la autorii tehnico-ştiinţifici. Prof. dr. Hans Kühl, eminent pedagog şi cercetător (peste 400 publicaţii tehnico-ştiinţifice în limba germană, rusă, engleză, italiană şi spaniolă) şi în acelaşi timp, neobosit interpret al rezultatelor obţinute, ne dă în acest tratat, care se situează printre cele mai bune din literatura mondială, un important număr de valoroase informaţii, culese de-a lungul unei vieţi de fructuoase cercetări, bazate pe nenumărate observaţii.

Lucrarea de faţă, bogat documentată, rod al unei activităţi didactice de peste patru decenii, îmbină armonios teoria cu practica şi este un foarte preţios auxiliar la îndemîna acelora care se ocupă cu problemele legate de chimia şi tehnologia lianţilor hidraulici.

Modul original şi raţional de tratare a subiectelor constituie o realizare deosebită în acest domeniu.

În capitolul I, autorul defineşte lianţii hidraulici şi expune clasificarea lor sistematică. Capitolul II tratează despre diferitele materii prime folosite, iar capitolele III şi IV despre constituenţii lianţilor hidraulici din diferite sisteme (unare, binare, ternare, cuaternare etc.). Lianţii hidraulici arşi sub temperatura de sinterizare sînt studiaţi în capitolele V şi VI, iar constituţia clincherului de ciment portland în capitolul VII.

Capitolul VIII se ocupă de procesul de ardere, capitolul IX de amestecurile nearse, capitolul X de clincherul de ciment şi chimismul în timpul arderii, iar capitolul XI de termochimia procesului de ardere. În capitolul XII autorul studiază problemele de bază în legătură cu cimentul portland, punînd un accent deosebit pe silozarea clincherului, măcinarea lui, depozitarea cimentului, compoziţia chimică şi mineralogică şi proprietăţile cimentului portland.

Capitolul XIII tratează despre procedee speciale de fabricare şi cimenturi speciale.

O atenţie deosebită se dă, în capitolul XIV, zgurilor metalurgice bazice şi diferitelor cimenturi metalurgice rezultate din folosirea acestora.

Capitolul XV se ocupă de cimenturile cu adaosuri hidraulice (cimentul puzzolanic), iar capitolul XVI de ansamblul problemelor legate de cimentul aluminos : constituţia clincherului, fabricarea cimentului aluminos şi caracteristicile tehnologice ale acestuia.

La sfîrşitul fiecărui capitol se găseşte cîte o bogată listă de note bibliografice din literatura de specialitate, în mare parte de provenienţă sovietică.

Numeroase informaţii bibliografice dintre cele mai recente, adunate cu foarte mare conştiinciozitate, îndrumează cititorii spre consultarea lucrărilor originale respective şi măresc prin aceasta valoarea ştiinţifică a lucrării.

Menţionăm prezentarea grafică deosebită a noii ediţii a volumului II, realizată datorită calităţii excepţionale a ilustraţiilor, tiparului şi hîrtiei folosite.

Actualmenţe autorul, prof. dr. Hans Kühl, pregăteşte a treia ediţie revăzută a volumului III, care va trata despre întărirea şi prelucrarea lianţilor hidraulici (*„Die Erhärtung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel"*) care va apare în curînd.

Ea va cuprinde produsele de hidratare ale cimenturilor, priza şi întărirea hidraulică, termochimia proceselor de întărire, constanţa de volum, porozitatea şi compactitatea lianţilor hidraulici, despre mortare şi betoane obişnuite şi speciale, întreţinerea şi protecţia contra distrugerilor premature ale construcţiilor de beton, cauzate de diferiţi agenţi mecanici, fizici şi chimici.

Tratatul „Zement-Chemie", în trei volume, al prof. dr. Hans Kühl, este introdus ca manual didactic de specialitate în toate universităţile şi şcolile tehnice superioare din Republica Democrată Germană ; el este folosit ca atare şi de studenţimea universitară din Republica Federală Germană.

Avînd în vedere valoarea mondială a acestui tratat de *„Chimia cimenturilor"* şi lipsa unui manual asemănător de acelaşi înalt nivel ştiinţific, la noi în ţară credem oportună traducerea lui neîntîrziată în limba romînă. Pînă atunci, toţi cei ce se interesează în R.P.R de problemele legate de cimenturi şi betoane sau dintre cei care doresc să se orienteze în aspectele cele mai recente ale chimiei lianţilor hidraulici trebuie să consulte noua ediţie a acestui tratat.

„Chimia cimenturilor" merită şi la noi în ţară o cît mai largă răspîndire, deoarece transmite atît studenţilor şi tehnicienilor, cît şi chimiştilor, inginerilor şi oamenilor de ştiinţă în toate categoriile cele mai temeinice cunoştinţe în acest vast domeniu al tehnologiei chimice şi tehnicii moderne. *A. B.*

HAIS I. M. şi MACEK K.: **Cromatografia pe hîrtie,** Editura Tehnică, Bucureşti, 1960.

Dezvoltarea impetuoasă pe care a înregistrat-o chimia analitică în ultimul timp nu se referă numai la elaborarea de noi metode de analiză, ci şi la introducerea de noi principii, care lărgesc mult domeniul de activitate al cercetătorilor. Un exemplu grăitor în acest domeniu este folosirea pe scară largă a cromatografiei, în general şi a cromatografiei pe hîrtie, în special.

Cromatografia pe hîrtie este o metodă de analiză foarte selectivă şi sensibilă, cu ajutorul căreia pot fi puse în evidenţă substanţe, uneori foarte înrudite chimic, care prin alte metode nu pot fi decelate.

Prin aplicarea cîtorva picături din soluţia de cercetat pe o bucată de hîrtie de filtru şi eluarea cu un dizolvant adecvat, componentele din soluţie se vor deplasa sub formă de pete, la distanţe caracteristice fiecărei substanţe. Metoda îşi găseşte aplicabilitate la cercetarea celor mai variate clase de compuşi organici, ca alcooli, acizi, hidraţi de carbon, fenoli, steroide, aminoacizi, proteine, alcaloizi, vitamine, antibiotice, cum şi în analiza anorganică la determinarea anionilor şi cationilor.

Datorită importanţei acestei metode, Editura Tehnică a luat iniţiativa de a traduce din limba cehă cunoscuta lucrare *„Cromatografia pe hîrtie"* elaborată de un colectiv sub conducerea specialiştilor dr. I. M. Hais şi dr. K. Macek.

Lucrarea care conţine două părţi, o parte generală şi una specială, începe cu o scurtă introducere istorică, urmată de un capitol de teorie, în care se tratează detaliat principiile fundamentale ale metodei. Apoi se descriu metodele generale ale cromatografiei pe hîrtie: pregătirea şi aplicarea soluţiilor de analizat, developarea, în care se tratează sistemele de dizolvanţi folosiţi şi tehnica developării, identificarea şi dozarea substanţelor cu diferitele metode: fizice, chimice, enzimatice şi biologice.

Tot în partea generală este inclusă cromatografia pe hîrtie a substanţelor radioactive cu aplicaţiile respective, cum şi cromatografia preparativă, în care, pe lîngă cromatografia pe hîrtie, este descrisă şi cromatografia pe coloane de celuloză.

În partea specială se tratează pe larg aplicarea la diferite clase de substanţe organice şi, mai succint, la cele anorganice. Astfel, în primele capitole ale acestei părţi se tratează aplicarea la alcooli, aldehide şi cetone, acizi alifatici, hidraţi de carbon şi derivaţi, fenoli şi acizi aromatici. În celelalte capitole se studiază cromatografia aplicată la steroide, hidrocarburi, amine alifatice şi aromatice, nitro-derivaţi, amino-acizi, cetone, purine, alcaloizi, combinaţii organice ale sulfului, vitamine, antibiotice, coloranţi sintetici, insecticide. În ultima parte se tratează analiza substanţelor anorganice. Lucrarea se încheie cu o „Anexă" în care se dau o serie de prescripţii pentru reactivii de identificare şi diferite indicaţii practice referitoare la pregătirea şi impregnarea hîrtiei, la sistemele de dizolvanţi şi la analiza cantitativă.

Lucrarea, deşi elaborată de un colectiv, apare ca o lucrare unitară, cu o expunere clară şi echilibrată în ceea ce priveşte partea teoretică şi partea practică. Ea se caracterizează prin diversitatea exemplificărilor, cum şi prin numeroasele date bibliografice indicate în fiecare capitol.

Cartea, tratînd cromatografia pe hîrtie şi aplicaţiile ei practice în chimia teoretică şi aplicată, în medicină, în biologie, în farmacie şi în industria alimentară, se adresează inginerilor chimişti, chimiştilor, biochimiştilor, medicilor, farmaciştilor etc., din producţie şi institutele de cercetare.

BREVETE

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA 2-AMINO -5- MERCAPTO-1-3,4-TIODIAZOLULUI. Brevet U.R.S.S. nr. 118504/1959. Autorii: M. N. Sciukina, G. S. Predvoditeleva, I. M. Rozanova şi I. P. Aronson

Este cunoscut procedeul obţinerii 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-tiodiazolului pe calea ciclizării hidrazindicarbontioamidei în acid clorhidric.

În prezentul procedeu, ciclizarea are loc în acid clorhidric tehnic în prezenţa staniului metalic, după care soluţia conţinînd staniu se scoate, se regenerează după metodele cunoscute şi staniul recuperat participă din nou la proces.

De exemplu: 30 g hidrazindicarbontioamidă, 160 ml acid clorhidric 20% şi 3,5 g staniu pulverulent se încălzesc o oră la 100—102°C.

Precipitatul ce se separă recristalizează în 580 ml apă distilată cu adăugare de cărbune şi se obţin 17,9 g 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-tiodiazol cu temperatura de topire 230—231°C.

În soluţia mumă se adaugă aproape 32 g sodă calcinată şi apoi 6,5 g zinc metalic la 40—50°C. După încetarea separării staniului, urmează filtrarea şi spălarea. Se recuperează 3,33 g de staniu, adică 95%.

MUCO PREPARATUL B_{12} (MUCOVIT B_{12}). Brevet U.R.S.S. nr. 11858/1959. Autori: S. B. Katkovski, V. H. Buchin, L. S. Kuţeva şi A. F. Isaeva

Acest preparat se foloseşte pentru vindecarea anemiei pernicioase.

Preparatul conţine mucoproteine din membrana mucoasă a regiunii pilorice a stomacului de porc, împreună cu vitamina B_{12}.

Procedeul de obţinere a mucoproteinei constă în deshidratarea liofilă a mucoasei regiunii pilorice, în degresare, extragerea părţii proteice, adăugarea unei soluţii de NaCl 2%, separarea fracţiunii neactive, care se precipită la adăugarea de alcool etilic pînă la 30% din compoziţie la *p*H = 6,7 şi în sfîrşit separarea fracţiunii active care se precipită la acidularea mediului pînă la *p*H = 5,2 şi care este deshidratată liofil.

Se obţine din materialul uscat degresat 4,5% fracţiune activă respectiv 0,9% din membrana mucoasă, iniţială umedă.

Preparatul finit se prezintă sub formă de tablete de 0,5 g, care conţin 0,2 g de fracţiune activă de mucoproteină din regiunea pilorică a stomacului de porc şi 200 micrograme vitamină B_{12}; sau sub formă de tablete care conţin cele 2 componente în cantităţi de 2 ori mai mici.

Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA – CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

Pentru o muncă raţională

operaţiile de lungă durată sînt de neconceput. Astăzi, maşinile moderne uşurează spălatul şi călcatul. Prin folosirea produselor noastre speciale de mare eficacitate

DITALAN, LIMPIGEN şi SPELLIN

se realizează o creştere a economicităţii şi o ameliorare a calităţii. De aceea, întreprinderile moderne utilizează în prezent produsele protectoare de fibră şi culoare fabricate de

FETTCHEMIE

Textilhilfsmittel

EDITURA TEHNICĂ

Cărţi apărute

K. WINNACKER şi E. WEINGAERTNER: *Tehnologia chimică generală*

Traducere din l. germană

Vol. I : 578 pag. 34,40 lei (vezi în special cap. Procedee de cracare, din secţiunea Extracţia şi prelucrarea ţiţeiului, precum şi secţiunile : Dizolvanţi selectivi, Carburanţi sintetici, Sinteza metanolului).

Vol. II : 505 pag. 30,40 lei (vezi în special secţiunile : Combinaţii alifatice şi produşi intermediari alifatici, Sinteza Fischer-Tropsch).

Vol. III : 683 pag. 41,50 lei (vezi în special secţiunile : Produşi intermediari aromatici, Coloranţi organici).

Vol. IV : 664 pag. 38 lei (vezi în special secţiunile : Mase plastice, Cauciucul, Siliconii, Lacuri).

N. VASILACHE : *Pregătirea ţiţeiului pentru prelucrare* 192 pag. 4,50 lei.

E. L. HOLLAND-MERTEN : *Tehnica vidului* Traducere din l. germană 800 pag. 49,80 lei.

Colectiv R. MIHAIL : *Prelucrarea materialelor plastice* 460 pag., 13,40 lei.

G. A. RĂDULESCU : *Tehnologia uleiurilor minerale* 392 pag., 23,20 lei.

T. SĂNDULESCU : *Benzine şi uleiuri auto—folosirea lor raţională*, 108 pag., 2,65 lei.

I. M. HAIS, K. MACEK: *Cromatcgrafia pe hîrtie.* Trad. limba cehă, nivel superior, 828 pag. 37,60 lei.

Cărţi în curs de apariţie

B. I. BODNARENKO : *Instalaţii de cracare catalitică* Traducere din limba rusă.

A. P. RUŢKOV : *Chimia coloidală* Traducere din limba rusă.

I. I. JUKELSON : *Tehnologia sintezei organice de bază* Traducere din limba rusă

* * * : *Indreptarul tehnicianului chimist.*

INGINERI ŞI TEHNICIENI

ABONAŢI-VĂ din timp pe anul 1960 la revistele tehnice de specialitate, elaborate de Asociaţia Ştiinţifică a Inginerilor şi Tehnicienilor, care aduc la cunoştinţă cadrelor tehnice din producţie, învăţămînt, cercetare şi proiectare, ultimele realizări obţinute în ştiinţele tehnice din ţară şi străinătate.

Apar

AUTOMATICA ŞI ELECTRONICA
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
ELECTROTEHNICA
ENERGETICA
HIDROTEHNICA
INDUSTRIA LEMNULUI
INDUSTRIA TEXTILĂ
INDUSTRIA UŞOARĂ
METALURGIA ŞI CONSTRUCŢIA DE MAŞINI
PETROL ŞI GAZE
REVISTA CONSTRUCŢIILOR ŞI A MATERIALELOR DE CONSTRUCŢII
REVISTA DE CHIMIE
REVISTA INDUSTRIA ALIMENTARĂ — PRODUSE ANIMALE
REVISTA INDUSTRIA ALIMENTARĂ — PRODUSE VEGETALE
REVISTA MINELOR
REVISTA PĂDURILOR
REVISTA TRANSPORTURILOR
TELECOMUNICAŢII

Un abonament anual pentru ingineri şi tehnicieni lei 30, pentru biblioteci, instituţii, cabinete tehnice etc. lei 100, prin cont virament nr. 070124 B.R.P.R.-Filiala I. V. Stalin.

Abonamentele se primesc la sediul Consiliul Central ASIT.

Bucureşti — Calea Victoriei Nr. 118 — Raionul I. V. Stalin — Telefon 14-06-24.

EXTINCTIOMETRU

NOUL SPECTROFOTOMETRU IEFTIN ŞI UZUAL

Manipulare foarte simplă şi rapidă
Citire directă
Precizie ridicată
Prin numeroase dispozitive, livrabile separat, aparatul capătă o destinaţie universală.

Descriere detaliată la cerere!

Export

METRIMPEX

Întreprindere ungară de comerţ exterior pentru produsele industriei de instrumente

METRIMPEX

Adresa: Budapesta 62, Căsuţa poştală 202 Ungaria **Adresa telegrafică: Instrument Budapesta**

---

materiale de umplutură

active (întăritoare)

de culori deschise

pentru industria

c a u c i u c u l u i

VN3 NEOVIT AS7

DUROSIL CALSILTEG

Füllstoffgesellschaft

WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

CĂTRE CITITORI

ÎN VEDEREA îmbunătăţirii necontenite a Revistei de Chimie, Comitetul de Redacţie invită toţi inginerii, chimiştii şi tehnicienii, care activează în industrie, să trimită redacţiei spre publicare lucrările lor ştiinţifice şi practice.

Profesorii, conferenţiarii şi asistenţii învăţămîntului superior sînt rugaţi să trimită lucrările lor originale executate în laboratoarele institutelor şi în special lucrările legate de industria chimică.

Cercetătorii din institutele de cercetare sînt rugaţi a trimite articole cu rezultatele practice ale muncii lor, noi procese tehnologice, metode rapide de analiză etc.

Cadrele tehnice care activează în întreprinderile industriale sînt rugate a trimite articole de analiza muncii lor de zi cu zi, care să privească în mod critic activitatea tehnico-economică a întreprinderii respective şi să conţină propuneri de îmbunătăţire a proceselor tehnologice şi a indicilor tehnico-economici şi studii privind reducerea preţului de cost.

Articolele care conţin lucrări documentare de sinteză, asupra unei probleme pe bază de literatură, trebuie să cuprindă toată literatura la zi, cu indicarea precisă a lucrărilor citate.

Pentru ca revista să poată cuprinde o diversitate cît mai mare de articole, s-au stabilit următoarele criterii privind textul articolelor la care se adaugă figurile respective.

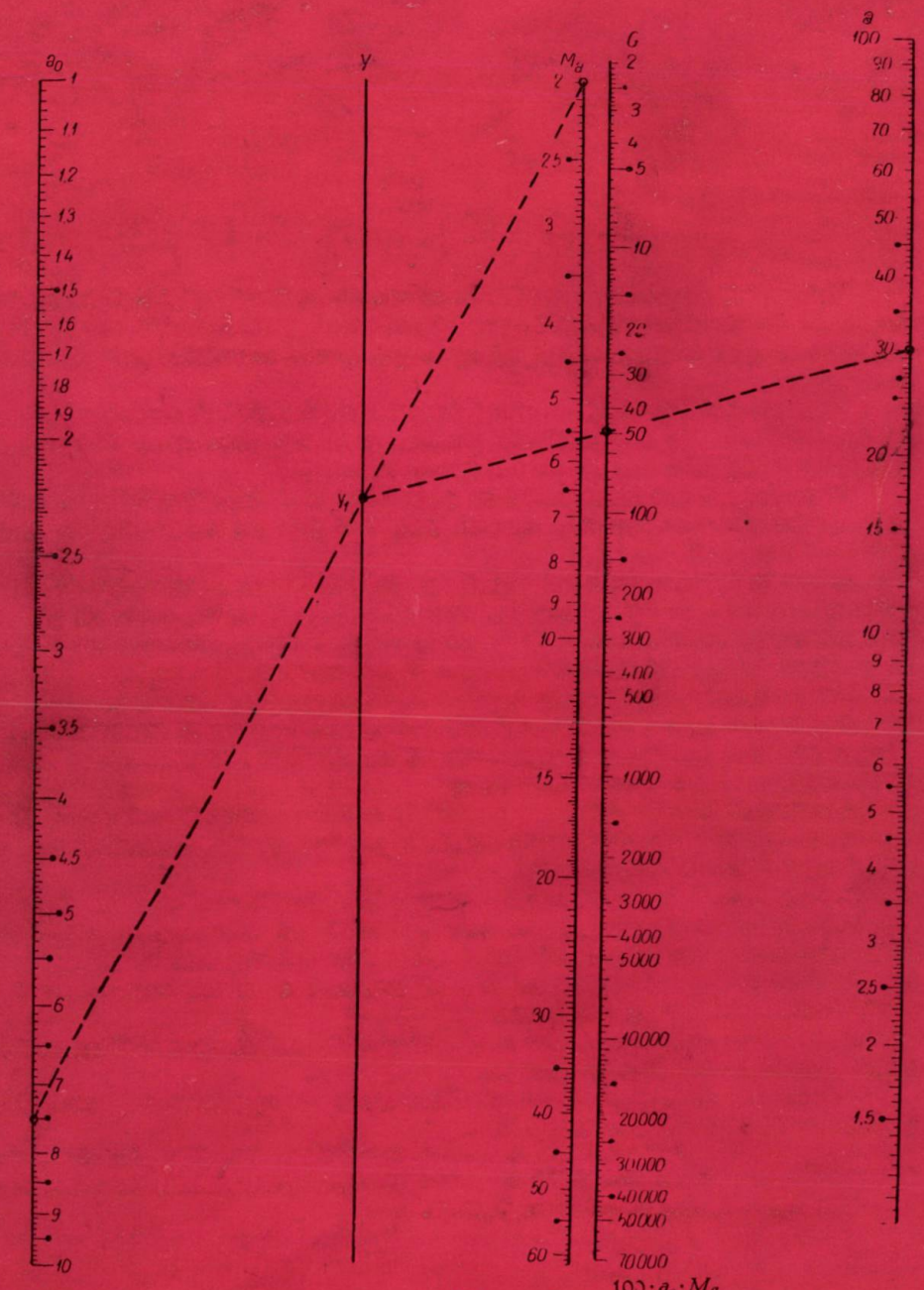
1. Lucrări originale maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
2. Lucrări de tehnologie chimică, bazată pe experienţa practică din industrie maximum 10 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
3. Procese tehnologice pentru noi produse chimice, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
4. Aparate sau instalaţii noi, propuneri de automatizare şi mecanizare, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.
5. Lucrări de sinteză privind literatura de specialitate, maximum 8 pagini, dactilografiate la 2 rînduri.

Articolele se vor expedia în dublu exemplar, însoţite de desenele şi legendele respective, cît şi de un scurt rezumat al lucrării, la adresa: str. Ion Ghica nr. 3, etaj I, telefon 13.07.30.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei şi al Asociaţiei Ştiinţifice a Inginerilor şi Tehnicienilor din R.P.R. — Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administraţia şi casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A. S. I. T. din întreaga ţară, precum şi prin resposabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituţiile pot achita abonamentele pentru biblioteci şi cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicaţiile Tehnice A. S. I. T. 070124, B.R.P.R. Filiala I. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni şi ingineri, lei 30 anual. Preţul unui exemplar 5 lei.

NOMOGRAMA PENTRU TRANSFORMAREA PROCENTELOR MOLARE ÎN PROCENTE DE GREUTATE ŞI INVERS, LA UN AMESTEC DE GAZE

După S. D. Bescov



Observaţie : Nomograma se bazează pe relaţia : $a = \frac{100 \cdot a_0 \cdot M_a}{G}$

în care : a este procentul de greutate ;
a_0 — procentul molar ;
M_a — greutatea moleculară a componentului din amestec ;
G — greutatea totală a 100 unităţi de volum a amestecului de gaze.

Exemplu de folosire :

Fie un amestec de gaze în care un component care are greutatea moleculară $M_a = 2{,}0$ se găseşte într-un procent molar $a_o = 7{,}5$. Ştiind că greutatea totală a 100 unităţi de volum din amestecul de gaze, respectiv $G = 50{,}2$, se cere procentul de greutate a al componentului respectiv.

Se uneşte punctul $a_o = 7{,}5$ de pe scara procentelor molare cu punctul $M_a = 2{,}0$ de pe scara greutăţilor moleculare. Punctul de intersecţie φ_1 al dreptei formate, cu dreapta ajutătoare φ se uneşte cu punctul $G = 50{,}2$ al scării greutăţilor totale ale celor 100 unităţi de volum. Dreapta obţinută se prelungeşte pînă la intersecţia cu scara procentelor de greutate unde se găseşte punctul $a = 29{,}9$ care este procentul de greutate căutat al componentului.

C. 1061 Întreprinderea Poligrafică nr. 3 — Bucureşti

Lei 5

E 1HH6

REVISTA DE CHIMIE

REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE Vol. 11, nr. 6 p. 309 – 368, Bucureşti, iunie, 1960

REVISTA DE CHIMIE

Vol. 11, nr. 6, iunie 1960

CUPRINS

Pag.

P. Ioan, Cum întîmpină lucrătorii din industria chimică Congresul al III-lea al P.M.R.. 309

A. Banu, Rolul inginerilor în calificarea cadrelor. 311

F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban şi M. Barbul, Despre separarea ciclopentanului şi 2,2-dimetil-butanului din gazolină. . 313

M. Zapan, M. Constantinescu şi E. Vrăbiescu, Efectul tensiunii electrice asupra capacităţii de schimb a unor cationiţi (H^+) în stare granulară 318

H. Sanielevici şi L. Floru, Contribuţii la îmbunătăţirea metodei de obţinere a bazei de roşu rezistent RL (5-nitro-2-amino-toluen). . . 325

A. Grigorescu, Reversibilitatea prin reesterificare a gelurilor de alchidali, modificaţi cu acizi graşi 329

Rubrica tînărului inginer

R. Bacaloglu, Contribuţii la sinteza biuretului din uree 332

J. Goldstein, O nouă metodă volumetrică indirectă pentru dozarea cadmiului 334

LABORATOR

T. I. Pirtea, Metodă nouă pentru determinarea gravimetrică a scandiului. 336

G. Balif, Analiza compuşilor ditiocarbamici 338

E. Popper, V. Iunie, E. Popa şi L. Roman, O nouă metodă de dozare colorimetrică a bismutului 341

V. Armeanu şi P. Costinescu, Metode de microdozare a calciului bazate pe formarea de coloranţi azoici derivînd de la 8-oxichinolină . 343

SCURTE COMUNICĂRI

V. Pelloni şi M. Sterescu, O nouă metodă de dozare fotometrică a difenilaminei din fenotiazină 346

M. Sterescu, M. Popa şi H. Aftalion, Dozarea fotometrică a clorhidratului esterului β-dietil-amino-etilic al acidului fenotiazin-10-carboxilic (Novazin) 346

R. Vasiliev, V. Scînteie şi I. Chialda, Dozarea piramidonului în mediu neapos 347

R. Vasiliev, E. Sişman, M. Jecu şi I. Chialda, Contribuţii la dozarea unor săruri alcaline organice în mediu neapos 347

R. Socolovschi, Determinarea colorimetrică a bismutului şi plumbului din cupru şi alame 348

N. Wassermann, M. Călărăşanu şi R. Waitman, β-aminocetone heterociclice 349

N. Wassermann, M. Călărăşanu şi R. Waitman, β-aminocetone derivate de la aralchiltioeteri 349

N. Wassermann, M. Călărăşanu şi R. Waitman, Arilamino-alchiltioeteri 349

CRONICA 352

Nomenclator pentru îngrăşăminte curente. 355

DOCUMENTARE 358

NOTE ECONOMICE ŞI INDUSTRIALE MONDIALE 364

RECENZII 366

INDICI TEHNICO-ECONOMICI. 367

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
П. Иоан, Работники химической промышленности встречают Съезд Румынской Рабочей Партии	309
А. Бану, Роль инженеров в квалифицировании кадров на рабочем месте	311
Ф. Готтард, И. Миня и Г. Шербан, Отделение циклопентана и 2,2-диметилбутана из газолина	313
М. Запан, М. Константинеску и Е. Врэбиеску, Эффект электрического напряжения на обменоспособность некоторых катионитов (H^+) в гранулярном состоянии	318
Х. Саниелевич и Л. Флору, Об усовершенствовании способа получения основы красного РЛ (5-нитро-2-аминотолуол)	325
А. Григореску, Обратимость в результате этерификации алкидальных гелей, модифицированных жирными кислотами	329
Справочник молодого инженера	
Р. Бакалоглу, О синтезе биурета из мочевины	332
Ж. Гольдштейн, Новый косвенный волюметрический метод определения кадмия	334
ЛАБОРАТОРИЯ	
Т. И Пирта, Новый гравиметрический метод определения скандия	336
Г. Балиф, Анализ дитиокарбаминовых соединений	338
Е. Поппер, В. Юние, Е. Попа и Л. Роман, Новый метод колориметрического определения висмута	341
В. Армяну и П. Костинеску, Методы микроопределения кальция основанные на образовании азокрасителей, являющихся производными 8-оксихинолина	343
ЗАМЕТКИ	
В. Пеллони и М. Стереску, Новый метод фотометрического определения дифениламина в фенотиазине	346
М. Стереску, М. Попа и Х. Афталион, Фотометрическое определение хлоргидрата β-диэтил-амино-этилового эфира фенотиазин 10-карбоксиловой кислоты (новазина)	346
Е. Васильев, В. Скынтейе и И. Киалда, Определение пирамидона в безводной среде	347
Р. Васильев, Е. Шишман, М. Жеку и И. Киалда, Об определении ряда органических щелочных солей в безводной среде	347
Р. Соколовский, Колориметрическое определение висмута и свинца в меди и латуни	348
Н. Вассерманн, М. Кэлэрэшану и Р. Вайтман, Тетрациклические β-аминокетоны	349
Н. Вассерманн, М. Кэлэрэшану и Р. Вайтман, β-аминокетоны производные аралкилтиоэфиров	349
Н. Вассерманн, М. Кэлэрэшану и Р. Вайтман, Ариламиноалкилтиоэфиры	349
ХРОНИКА	352
Номенклатура применяемых удобрений	355
ДОКУМЕНТАЦИЯ	358
ЗАРУБЕЖНАЯ ЭКОНОМИКА И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ	364
РЕЦЕНЗИИ	366
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ	367

Ф. Готтард, А. Поп, М. Барбул, И. Миня, Г. Шербан: **Об отделении циклопентана и 2,2 диметилбутана из газолина.**

В статье подробно освещаются результаты проведенных опытов по концентрированию циклопентана из газолина простой ректификацией и отделением циклопентана из смеси с 2,2—диметилбутаном экстрактивной ректификацией с анилином.

Д. К. D. K. 547.514:547.214:665.592.34
Rev. Chim. 11, 7, p. 313

М. Запан, М. Константинеску и Е. Врэбиеску, **Эффект электрического напряжения на обменоспособность некоторых катионитов (H^+) в гранулярном состоянии.**

Показано, что как напряжение постоянного, так и переменного тока в диапазоне 0—20 в повышает обменоспособность сульфокарбоновых катионитов в гранулярной форме, на 15—100% против обменоспособности без напряжения, в зависимости от мощности тока и величины напряжения.

Это первая работа в данной области, открывающая широкие перспективы для промышленного применения и объяснения ионообменного механизма.

Д. К. D. K. 661.183.122:621.3.015
Rev. Chim. 11, 7, p. 318

А. Григореску, **Обратимость в результате этерификации алкидальных гелей, модифрицированных жирными кислотами.**

В статье показана возможность обратимости в результате повторной этерификации.

Способ проверен на практике, причем получены продукты с соответствующими свойствами.

Работа способствует изучению алкидных смол, измененных при помощи жирных кислот.

Д. К. D. K. 678.674
Rev. Chim. 11, 7, p. 329

Г. Балиф: **Анализ дитиокарбаминовых соединений.**

Приводятся аналитические методы испытанные лабораторией Агрономического научно-исследовательского института и делается обзор общего состояния данного вопроса.

Д. К. D. K. 547.496.2:545
Rev. Chim. 11, 7, p. 338

Е. Поппер, В. Юние, Е. Попа и А. Роман: **Новый метод колориметрического определения висмута.**

Предлагаемый способ отличается точностью, причем значения погрешностей колеблятся в пределах от 0.00362 до 0,0008 мг.

Чувствительность метода допускает определение висмута до содержания 0,6 γ ионов Bi/мл. Продолжительность определения не превышает 30 минут.

Д. К. D. K. 546.87:545.81
Rev. Chim. 11, 7, p. 341

В. Армяну и П. Костинеску: **Методы микроопределения кальция основанные на образовании азокрасителей, являющихся производными 8-оксихинолина**

Ионы кальция осаждаются оксином, по Бергу; осадок фильтруется, промывается и затем растворяется в соляной кислоте 2Н. Отделенный оксин соединяется с диазотированной сульфаниловой кислотой или с диазотированной гамма-кислотой (2,8,6—амино—нафтол—сульфоновая кислота). Делается сравнение между образсвавшимся красно-оранжевым красителем и эталонной диаграммой. Можно определять 5—100 γ кальция при возможной погрешности примерно ±0,09%, соответственно ±0,11% кальция.

Д. К. D. K. 546.41:545.81:547.556.34.7
Rev. Chim. 11, 7, p. 343

INHALTSVERZEICHNIS

P. Ioan, Die Werktätigen der chemischen Industrie begrüssen den III-ten Parteitag der Rumänischen Arbeiterpartei 309
A. Banu, Die Rolle der Ingenieure in der Qualifizierung der Kadern 311
F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban und M. Barbul, Die Trennung von Cyclopentan und 2,2-Dimmethylbutan aus Gasolin 313
M. Zapan, M. Constantinescu und E. Vräbiescu, Die Wirkung der elektrischen Spanung auf die Ausstauschkapazität einiger granulierter Kationiten (H+) 318
H. Sanielevici und L. Floru, Beiträge zur Verbesserung der Herstellungsmethode von Echtrot RL (5-Nitro-2-aminotoluol) 325
A. Grigorescu, Die Umkehrbarkeit durch Wiederveresterung der mit Fettsäuren modifizierten Alkydalgele 329
Der Berufsführer des jungen Ingenieuren
R. Bacaloglu, Beitrage zur Synthese von Biuret aus Harnstoff 332
J. Goldstein, 'Eine neue volumetrische indirekte Methode für die Bestimmung von Cadmium 334
LABORATORIUM
T. I. Pirtea, Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Scandium . 336
G. Balif, Die Bestimmung von Dithiocarbaminverbindungen 338
E. Poper, V. Iunie. E. Popa und L. Roman. Eine neue Methode für die kolorimetrische Bestimmung von Wismut 341
V. Armeanu und P. Costinescu. Mikrobestimmungsmethoden für Calcium, die auf die Bildung von Azofarbstoffderivaten des 8-Oxychynolins beruhen . . 343
NOTEN
V. Pelloni und M. Sterescu, Eine neue photometrische Methode für die Bestimmung von Diphenylamin aus Phenothiazin 346
M. Sterescu, M. Popa und H. Aftalion, Die photometrische Bestimmung des β-Diethyl-aminoethylesters (Clorhydrat) der Phenothiazin-10-carboxylsäure (Novazin) 346
R. Vasiliev, V. Scinteie und I. Chialda, Die Bestimmung von Pyramidon in wasserfreien Medium 347
R. Vasiliev, E. Sişman, M. Jecu und I. Chialda, Beiträge zur Bestimmung einiger alkalischer organischer Salze in wasserfreiem Medium 347
R. Socolovschi, Die kolorimetrische Bestimmung von Wismut und Blei in Kupfer und Messing 348
N. Wassermann, M. Călăraşanu und R. Waitman, Heterocyclische β-Aminoketonen 349
N. Wassermann, M. Călăraşanu und R. Waitman, β-Aminoketonen aus Aralkylthioäthern 349
N. Wassermann, M. Călăraşanu und R. Waitman, Arylaminoalkylthioäthere 349
CHRONIK 352
Nomenklatur für marktgängige Düngemittel 355
DOKUMENTIERUNG 358
WIRTSCHAFTLICHE UND INDUSTRIELLE KURZBERICHTE AUS ALLER WELT . 364
REZENSIONEN 366
TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHE KENNZIFFERN 367

F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban und M. Barbul : **Die Trennung von Cyclopentan und 2,2-Dimethylbutan aus Gasolin.**

Der Artikel enthält eine kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse über die Konzentrierung des Cyclopentans aus Gasolin durch einfache Rektifikation und dessen Trennung aus dem Gemisch mit 2,2-Dimethylbutan durch extraktive Rektifikation mit Anilin.

D. K. 547.514:547.214:665.592.34
Rev. Chim. 11, 7, p. 313

M. Zapan, M. Constantinescu und E. Vräbiescu : **Die Wirkung der elektrischen Spannung auf die Austauschkapazität einiger granulierter Kationiten** (H+).

Die Verfasser zeigten dass sowohl die Gleichstrom- als auch die Wechselstromspannung (Versuche zwischen 0—20 V) din Austauschkapazität der gekörnten Sulfocarbonkationiten um 15—100% (im Vergleich zur Austauschkapazität ohne Spannung) erhöhen, in Abhängigkeit von der Durchflussmenge und dem Grössenwert der Spannung.

D. K. 661.183.122:621.3.015
Rev. Chim. 11, 7, p. 316

A. Grigorescu : **Die Umkehrbarkeit durch Neuveresterung der mit Fettsäuren modifizierten Alkydgele.**

Es wird auf die praktische Möglichkeit der Umkehrbarkeit durch die Wiederveresterungsreaktion hingewiesen. Es wurden Produkte mit entsprechenden Eigenschaften erhalten.

Der Artikel ist als Beitrag zum Studium der mit Fettsäuren modifizierten Alkydharze anzusehen.

D. K. 678.674
Rev. Chim. 11, 7, p. 323

G. Balif : **Die Bestimmung von Dithiocarbaminverbindungen.**

Im Artikel wird auf die im Laboratorium des Agronomischen Forschungsinstitutes ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden hingewiesen und das aktuelle Stadium des Problems erörtert.

D. K. 547.496.2:545
Rev. Chim. 11, 7, p. 338

E. Popper, V. Iunie, E. Popa und L. Roman : **Eine neue Methode für die kolorimetrische Bestimmung von Wismut.**

Die vorgeschlagene Methode ist präzis (Fehler zwischen 0,00362 und 0,00008 mg) und empfindlich da man Wismut bis zu einer Verdünnung von 0,16 γ Bi-Ionen/ml bestimmen kann. Die Dauer einer Bestimmung beträgt höchstens 30 Minuten.

D. K. 546.87:545.81
Rev. Chim. 11, 7, p. 341

V. Armeanu und P. Costinescu : **Mikrobestimmungsmethoden für Calcium die auf die Bildung von Azofarbstoffderivaten des 8-Oxychynolins beruhen.**

Die Ca-Ionen werden mit Oxin (nach Berg) gefällt, filtriert, gewaschen und in HCl 2 *n* gelöst. Das freigewordene Oxin wird mit diazotierter Sulphanilsäure oder mit Säure γ (2, 8, 6-Aminonaphtolsulphonsäure) gekuppelt. Der so erhaltene orangerote Farbstoff wird mit dem Eichungsdiagramm verglichen. En können bis zu 5—100 γ Ca mit einem wahrscheinlichem Fehler von ± 0,09—0,11% Ca bestimmt werden.

D. K. 546.41:545.81:547.556.34.7
Rev. Chim. 11, 7, p. 343

SOMMAIRE

P. Ioan, Les ouvriers de l'industrie chimique font aas honneur au IIIeme Congrès Ouvrier Roumain 309
A. Banu, Le rôle des ingénieurs en ce qui concerne la qualification des cadres 311
F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban et M. Barbul, La s paration du cyclopentane et du 2,2-dimethlbutane de la gasoline 313
M. Zapan, M. Constantinescu et E. Vrăbiescu, L'effet de la tension électrique sur la capacité d'échange de certains cationites (H+) sous forme granulaire 318
H. Sanielevici et L. Floru, Contributions à l'amélioration de la méthode d'obtention de la base de rouge resistent RL (5-nitro-2-amino-toluène) . . 325
A. Grigorescu, La réversibilite par réesterification des gèles d'alchidals, modifiés à l'aide d'acides gras 329
Le guide du jeune ingenieur 332
R. Bacaloglu, Contribution à la synthèse du biurét à partir de l'urée . . . 334
J. Goldstein, Une nouvelle methode volumétrique indirecte pour la dosage du cadmium 336
LABORATOIRE 338
T. I. Pirtea, Une nouvelle méthode gravimetrique pour le dosage du scandium . 341
G. Balif, L'analyse des composés dithiocarbamiques 343
E. Popper, V. Iunie, E. Popa et L. Roman, Une nouvelle méthode de dosage colorimétrique du bismuth 346
V. Armeanu et P. Costinescu, Methodes de microdosage du calcium, basées sur la formation de colorants azoiques dérivant de la 8-oxyquinoline . . 346
NOTES 347
V. Pelloni et M. Sterescu, Une nouvelle méthode de dosage photométrique de la diphénylamine contenue dans la phénothiasine 347
M. Sterescu, M. Popa et H. Aftalion, Le dosage photometrique du chlorhydrâte de l'esthèr β -diethyl-amino-ethyuque de l'acide phenothiasin-10-carbxylique (novazin) 348
R. Vasiliev, V. Scînteie et I. Chialda, Le dosage du pyramidon dans un milieu nonaqueux 349
R. Vasiliev, E. Sişman, M. Jecu et I. Chialda, Contributions au dosage de certains sels alcalins organiques en milieu nonaqueux 349
R. Socolovschi, Le dosage colorimétrique du bismuth et du plomb contenu dans le cuivre et dans les laitons 349
N. Wassermann, M. Călărăşanu et R. Waitman, β-aminocétones hétérocycliques 349
N. Wassermann, M. Călărăşanu et R. Waitman, β-aminocétones dérivees des aralhylthioéthers 349
N. Wassermann, M. Călărăşanu et R. Waitman, Arylaminoalkylthioéthers 352
CHRONIQUE 355
Nomenclature pour les engrais courants 358
DOCUMENTATION 364
NOTES ÉCONOMIQUES ET INDUSTRIELLES MONDIALES 365
COMPTES-RENDUS 367
INDEXES TECHNIQUES ET ECONOMIQUES . . . . .

F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban et M. Barbul : **La séparation du cyclopentane et du 2,2-diméthylbutane de la gasoline.**

On présente les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent en ce qui concerne la concentration du cyclopentane de la gasoline, au moyen de la rectification simple suivie de la séparation du cyclopentane du mélange contenant du 2,2-diméthylebutane, par rectification extractive à l'aide de l'aniline.

D. K. 547.514:547.214:665.592.34
Rev. Chim. 11, 7, p. 313

M. Zapan, M. Constantinescu et E. Vrăbiescu : **L'effet de la tension électrique sur la capacité d'échange de certains cationites** (H+) **sous forme granulaire.**

On démontre que la tension de courant continu ainsi que celle de courant alternatif dans l'intervalle 0—20 V peuvent accroître la capacité d'échange des cationites sulfo-carboniques granulaires à raison de 15—100% en comparaison de la capacité d'échange sans tension, par rapport au débit utilisé et de la valeur de la tension.

D. K. 661.183.122:621.3.015
Rev. Chim. 11, 7, p. 316

A. Grigorescu, **La réversibilité par réestérification des gèles d'alchidale, modifiés à l'aide d'acides gras.**

Dans cet article on présente la possibilité de réversibilité au moyen de la réaction de réestérification.

On a vérifié pratiquement le procédé, obtenant des produits ayant des propriétés requises.

L'ouvrage apporte une contribution à l'étude des résines alchidiques modifiées à l'aide des acides gras.

D. K. 678.674
Rev. Chim. 11, 7, p. 323

G. Balif : **L'analyse des composés dithiocarbamiques.**

On expose les méthodes d'analyse expérimentées dans le laboratoire de l'Institut de Recherches Agronomiques et on présente la situation actuelle de ce problème.

D. K. 547.496.2:545
Rev. Chim. 11, 7, p. 338

E. Popper, V. Iunie, E. Popa et L. Roman : **Une nouvelle méthode de dosage colorimétrique du bismuth.**

La méthode préconisée est précise, les erreurs étant comprises entre 0,00362 et 0,00008 mg.

La méthode est sensible ; le bismuth peut être dosé jusqu'à une dilution de 0,6 γ ions de Bi par ml. La durée d'un dosage est de maximum 30 minutes.

D. K. 546.87:545.81
Rev. Chim. 11, 7, p. 341

V. Armeanu et P. Costinescu : **Méthodes colorimétriques pour le dosage du calcium par la formation de colorants azoiques dérivant de la 8-oxy-quinoline.**

On précipite les ions de calcium avec de l'oxine selon Berg ; on filtre, on lave, on dissout le précipité en acide chlorhydrique 2 *n*. On couple l'oxine mise en liberté avec de l'acide sulfanilique diazoté, ou avec de l'acide gamma (acide 2,8,6-amino-naphtol-sulfonique) diazoté. On compare le colorant rouge-orange formé avec un diagramme étalon. On peut doser 5 à 100 gamma de calcium avec une erreur probable d'environ ±0,09%, respectiv ±0,11% de calcium.

D. K. 546.41:545.81:547.556.34.7
Rev. Chim. 11, 7, p. 343

CONTENTS

P. Ioan, The workers of the chemical industry meet the IIIth Congress of the Roumanian Labour Party 309
A. Banu, The roie of the engineers in the qualification of the workers . . 311
F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban and M. Barbul, The separation of cyclopentane and 2,2-dimethylbutane from gasoline 313
M. Zapan, M. Constantinescu, and E. Vrăbiescu, The effect of the voltage on the excnange capacity of some granular catiomtes (H+) . . 318
H. Sanielevici and L. Floru, Contributions to the obtention method for the base of fast red RL (5-nitro-2-aminotoluene\ 325
A. Grigorescu, The reversibility by reesterification of the alkydal gels, modified with fatty acids 329
The young engineer's guide
R. Bacaloglu, Contributions to the synthesis of buiret from urea 332
J. Goldstein, A new volumetric indirect method for the determination of cadmium 334
LABORATORY
T. I. Pirtea, A new gravimetric method for the determination of scandium . 336
G. Balif, The analysis of dithiocarbamic compounds 338
E. Popper, V. Iunie, E. Popa and L. Roman, A new method for the colorimetric determinaiion of bismuth 341
V. Armeanu and P. Costinescu, Microdetermination methods for calcium, based an the formation of azoic dyestuffs, derivatives of 8-oxychynoline . . 343
NOTES
V. Pelloni and M. Sterescu, A new method for the photometric determination of diphenylamine in phenothiazine 346
M. Sterescu, M. Popa and H. Aftalion, The photometric determination of the -diethyl-amino-ethylic ester (clor hydrate) of the phenothiazin-10-carboxilic acid (Novazin) 346
R. Vasiliev, E. Şişman, M. Jecu and I. Chialda, The determination of pyramidon in nonaqueous medium 347
R. Vasiliev, E. Şişman, M. Jecu and I. Chialda, Contributions to the determination of some organic alcaline salts in nonaqueous medium . . 347
R. Socolovschi, The colorimetric determination of bismuth and lead from copper and brass 348
N. Wassermann, M. Călărăşanu and R. Waitman, Heterocyclic β aminoketones 349
N. Wassermann, M. Călărăşanu and R. Waitman, β-Aminoketones derivated from aralkylthioethers 349
N. Wassermann, M. Călărăşanu and R. Waitman, Arylaminoalkylthioethers 349
CHRONICAL 352
Nomenclature for current fertiliziers 355
DOCUMENTATION 358
ECONOMIC AND INDUSTRIAL REPORTS FROM THE WHOLE WORLD . . 364
REVIEWS 366
TEHNICAL-ECONOMIC INDEXES 367

F. Gotthard, A. Pop, I. Minea, Gh. Şerban and M. Barbul : **The saparation of cyclopentane and 2,2-dimethylbutane from gasoline.**

The article presents the summarised experimental results on the concentration of cyclopentane from gasoline by simple rectification and the separation of the cyclopentane from its mixture with 2,2-dimethylbutane by extractive rectification with aniline.

D. K. 547.514:547.214:665.592.34
Rev. Chim. 11, 7, p. 313

M. Zapan, M. Constantinescu and E. Vrăbiescu : **The effect of voltage on the exchange capacity of some granular cationites** (H+).

The authors showed in this article that the continous and alternating current voltage (studied between 0—20 V) is leading to an increased exchange capacity (of 15—100%) of the sulfocarbonic granular cationites, compared with the exchange capacity without tension. These increased values are dependent upon the output and the voltage value.

D. K. 661.183.122:621.3.015
Rev. Chim. 11, 7, p. 316

A. Grigorescu : **The reversibility by reesterification of the alkydal gels modified with fatty acids.**

The author showed the practical possibility of reversibility by the reesterification reaction. Products with correspounding properties were obtained.

The article appears as a contribution to the study of alkydic resins, modified with fatty acids.

D. K. 678.674
Rev. Chim. 11, 7, p. 323

G. Balif : **The analysis of dithiocarbamic compounds.**

The article presents the analytical methods involved by the laboratory of the Agronomic Research Institute and the actual stage of the problem.

Rev. Chim. 11, 7, p. 338
D. C. 547.496.2:545

E. Popper, V. Iunie, E. Popa and L. Roman : **A new method for the colorimetric determination of bismuth.**

The new method, presented in this note, is precis, the error being of 0,00362—0,00008 mg.

The method is sensible too, allowing the determination of bismuth up to 0,6 γ Bi ions/ml. One determination is during maximum 30 minutes.

D. K. 546.87:545.81
Rev. Chim. 11, 7, p. 341

V. Armeanu and P. Costinescu : **Microdetermination methods for calcium based on the formation of azoic dyestuffs, derivatives of 8-oxychynoline**

The Ca-iones are precipitated with oxine (Berg), filtered, washed, disolved in HCl 2 *n*. The free oxine is coupled with diazotated sulphanilic acid or acid γ (2,8,6-aminonaphtol-sulphonic acid). The red-orange dyestuff is compared with the standard diagram. By these methods can be determined up to 5—100 γ Ca with a probable error of about ±0,09—0,11% Ca.

D. K. 546.41:545.81:547.556.34.7
Rev. Chim. 11, 7, p. 343

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI INDUSTRIEI PETROLULUI ŞI CHIMIEI
ŞI AL ASOCIAŢIEI ŞTIINŢIFICE A INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN R.P.R.
Vol. 11 Nr. 6 iunie 1960

CUM ÎNTÎMPINĂ LUCRĂTORII DIN INDUSTRIA CHIMICĂ CONGRESUL AL III-lea AL P. M. R.

Ing. P. Ioan

În condiţiile dezvoltării economice contemporane, industria chimică are un rol tot atît de important ca şi acela al industriei metalurgice, al construcţiilor de maşini sau al energiei electrice, formînd împreună baza de dezvoltare a tuturor celorlalte industrii.

Progresul tehnic rapid legat într-un fel sau altul de chimizare face ca în ultimele decenii industria chimică din multe ţări să aibă un ritm de dezvoltare din ce în ce mai accentuat.

Ritmul înalt de dezvoltare a industriei chimice în ţările socialiste se explică prin legăturile din ce în ce mai strînse ale acestei ramuri industriale cu celelalte ramuri, atît în ceea ce priveşte producţia mijloacelor de producţie cît şi a bunurilor de consum.

Faptul că produsele chimice sînt cerute din ce în ce mai mult de dezvoltarea celorlalte ramuri şi subramuri economice dă industriei chimice caracterul de ramură producătoare de mijloace de producţie: agricultura modernă, intensivă, de mare productivitate nu poate fi concepută fără folosirea produselor chimice sub formă de îngrăşăminte, antidăunători sau stimulatori; industriei extractive îi sînt necesare din ce în ce mai multe produse chimice ca explozivi, reactivi de flotaţie etc.; industriei constructoare de maşini îi sînt necesare anumite săruri pentru tratamente de suprafaţă, lacuri şi vopsele de diferite tipuri, piese din mase plastice etc.; industriei textile şi pielăriei îi sînt necesare cantităţi majorate de coloranţi, tananţi de extracţie şi sintetici şi multe alte substanţe chimice; celelalte industrii consumă, de asemenea, din ce în ce mai multe produse chimice.

Dezvoltarea sectorului industriei chimice în R.P.R. s-a accentuat în cel de-al doilea cincinal în baza directivelor Congresului al II-lea al P.M.R. şi a hotărîrilor Plenarei Comitetului Central al P.M.R. din decembrie 1956.

Congresul al II-lea al P.M.R., trasînd sarcina dezvoltării continue a condiţiilor de trai ale poporului muncitor, a fixat industriei chimice o răspundere deosebită în acest domeniu. Prin directivele Congresului al II-lea al P.M.R., industria chimică este chemată să contribuie la asigurarea bazei tehnico-materiale necesară transformării socialiste a agriculturii şi dezvoltării producţiei agricole.

Atît Congresul al II-lea al P.M.R., cît şi Plenara Comitetului Central al P.M.R. din decembrie 1958, au subliniat sarcinile care revin industriei chimice în vederea creării bazei materiale de dezvoltare a producţiei de bunuri de consum, care contribuie la ridicarea nivelului de trai al poporului muncitor.

Se cunosc rezultatele obţinute de lucrătorii industriei chimice, ca urmare a sarcinilor ce le-au fost trasate. În anul 1959, în sectorul chimic s-a realizat o producţie de peste 10 ori mai mare decît în 1948 şi de peste 12 ori mai mare decît în 1938.

Producţia sectorului de coloranţi a fost în 1959 de peste 11 ori mai mare decît în 1948, a industriei de medicamente de peste 13 ori mai mare, a industriei celulozei şi hîrtiei de peste 3,2 ori etc.

Lucrătorii sectorului chimic au dat economiei naţionale în anul 1959 faţă de anul 1948: de peste 4 ori mai multă sodă calcinată, de peste 4 ori mai multă sodă caustică, de peste 7 ori mai mult acid sulfuric, de peste 24 ori mai multe îngrăşăminte fosfatice, de 8 ori mai mult carbid, de 4 ori mai mulţi tananţi de extracţie şi sintetici, de 12 ori mai mulţi coloranţi etc. În ceea ce priveşte masele plastice şi răşinile sintetice, producţia acestora a luat o dezvoltare foarte mare.

La multe produse chimice, cum sînt firele şi fibrele sintetice, cleiurile din răşini sintetice, clorura de polivinil şi altele, nu se poate face o comparaţie cu anul 1948, întrucît în acea vreme nu se începuse încă fabricaţia lor.

Toate aceste realizări au fost permanent însoţite de continua scădere a preţului de cost. Acesta a fost pentru întreaga producţie chimică în anul 1959 cu 14,2% mai mic decît în 1955.

Producţia arătată mai sus şi rezultatele ei economice au fost posibile datorită eforturilor oamenilor muncii din sector, precum şi îndrumărilor permanente ale partidului şi guvernului.

Datorită fondurilor de investiţii alocate sectorului chimic, a fost posibilă punerea în funcţiune a unui număr important de uzine şi secţii noi, precum şi modernizarea majorităţii instalaţiilor din industria chimică. Aceste realizări fiind foarte numeroase vom prezenta numai cîteva dintre ele, şi anume: Fabrica de electrozi şi abrazive „Carbochim" — Cluj; Combinatul chimic „I. V. Stalin"; Fabrica de negru de fum de furnale de la Uzina „N. Teclu"; Fabrica de tananţi de extracţie „Argeşul" — Piteşti; Fabrica de antibiotice — Iaşi; Fabrica de acizi graşi SIN; Uzinele de superfosfat şi acid sulfuric Năvodari; Uzina petrochimică nr. 2 — Ploieşti; Uzina chimică Rîşnov; Uzina de sodă de la Govora; Uzina de fire şi fibre sintetice de la Săvineşti, precum şi multe alte secţii şi instalaţii noi.

Lucrătorii sectorului chimic au fost în permanență preocupați atît de îmbunătățirea procedeelor tehnice folosite, cît și de introducerea tehnicii noi în procesele tehnologice. Astfel, se menționează obținerea acetilenei prin cracare în arc și oxidarea parțială a metanului, extracția sării prin sonde pentru scopuri industriale, procedeul fotochimic la fabricarea H.C.H.-ului, introducerea cuptoarelor în pat fluidizat pentru arderea piritelor și a altor minereuri, introducerea controlului cu izotopi radioactivi în diverse procese tehnologice și încă multe altele.

Acestea sînt numai o parte din realizările pe care lucrătorii sectorului chimic le vor raporta Congresului al III-lea al Partidului. Ei nu se mulțumesc însă să raporteze Congresului numai ceea ce au făcut pînă acum, ci se pregătesc să întîmpine Congresul al III-lea al Partidului cu noi succese în muncă.

Plenara Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn din 3—5 decembrie 1959 pune în fața lucrătorilor din sectorul chimiei al M.I.P.C. noi sarcini pentru anul 1960. În acest an, producția globală trebuie să crească cu circa 14% față de anul 1959, creștere care va fi realizată atît prin intrarea în funcțiune a unităților noi, astăzi în construcție, cît și prin mărirea capacităților de producție a unităților existente și printr-o mai bună folosire a acestor capacități.

Așa cum arată documentele Plenarei din 3—5 decembrie 1959, în acest an vor intra în funcțiune capacități noi de producție, printre care se menționează : Fabrica de sodă caustică de la uzinele Govora ; Uzina de sodă caustică elcetrolitică și instalațiile de Detextan și H.C.H. de la Combinatul chimic Borzești ; Uzina de celuloză din stuf de la Brăila ; Fabrica de semiceluloză din paie de la Palas — Constanța ; Fabrica de îngrășăminte azotoase de la Combinatul chimic — Făgăraș ; noi secții și instalații de medicamente, instalații de prelucrat mase plastice etc.

În ceea ce privește aceste unități, lucrătorii sectorului — sprijiniți de lucrătorii sectorului de construcții — și-au luat angajamente ca, în cinstea Congresului al III-lea al P.M.R., să scurteze termenele de punere în funcțiune față de termenele planificate.

Muncitorii și tehnicienii industriei chimice, antrenați într-o însuflețită întrecere socialistă, se angajează ca prin ridicarea muncii creatoare pe trepte din ce în ce mai înalte să depășească sarcinile de producție ale anului 1960 și să dea o serie de noi produse necesare economiei noastre.

Printre sortimentele noi ce se vor produce în anul acesta, citățm : polietilenă, materiale buretoase din latex, faolit, stabilizator C.P.V. tip I, II și III, antidăunători de mare eficacitate, rășini folosite pentru micșorarea viscozității și gelației noroaielor de foraj, sorturi noi de coloranți, noi medicamente ca : scobutil tablete, diabetamid drajeuri, nipafungin, pantovit drajeuri, sulfizol tablete, pangastrin tablete, tetraciclin drajeuri și substanță, heparin fiole, iodoren fiole, bromosulfonftalein substanță și fiole, xilină fiole, reumazol fiole, streptomicină substanță, precum și peste 40 de produse, bunuri de consum din mase plastice.

În afară de acestea se vor realiza o serie de angajamente ca : peste 20 noi soiuri de medicamente, 10 noi coloranți, noi tipuri de emailuri pe bază de nitroceluloză, rășini tip epoxi, intermediari pentru industria coloranților, producerea unor metale pure pentru semiconductoare (Pb, Sn, Sb, Au), peste 50 produse de bunuri de consum din mase plastice și altele, precum și diverse aparate de măsură și control.

Lucrătorii sectorului chimic s-au angajat să dea peste plan, în cinstea Congresului al III-lea al P.M.R., cantități importante de produse, de pildă : circa 600 t îngrășăminte azotoase, circa 2 000 t celuloză, circa 3 000 t hîrtie, circa 400 t cartoane, circa 370 t caiete, circa 100 t uree, circa 50 t aldehidă formică, 100 t rășini sintetice, 200 t lacuri și vopsele, circa 100 t acid acetic, precum și alte produse.

În industria chimică, materiile prime și materialele auxiliare reprezintă în general o pondere foarte mare în prețul de cost, ajungînd în unele sectoare în jur de 75%.

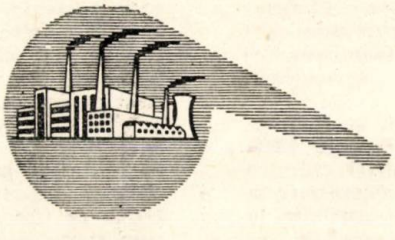
Conștienți de efectele economice ale reducerii acestor consumuri, lucrătorii sectorului și-au luat angajamentul să depună toate eforturile pentru justa folosire a bazei de materii prime, în vederea scăderii necontenite a consumurilor specifice. Astfel, se va face economie de 8,7 t zinc pe an, prin reducerea cu 2,5% a consumului specific de zinc de cuptor la fabricarea benzidinei ; 47 t naftalină pe an prin reducerea cu 9% a consumului de naftalină la fabricarea anhidridei ftalice, 83 t parafină pe an la fabricarea acizilor grași distilați, prin reducerea cu 2,5% a consumului specific de parafină ; 370 m^3 lemn de fag pe an la fabricarea acidului acetic, prin reducerea cu 0,5% a consumului specific de lemn de fag ; circa 1 t mercur pe an la fabricarea acetaldehidei, prin reducerea cu 11,2% a consumului specific de mercur ; cantități însemnate de cobalt la fabricarea acidului acetic și altele.

Realizarea acestor angajamente va da posibilitatea uzinelor să dea, din aceeași cantitate de materii prime, produse mai multe, ceea ce va avea ca urmare o reducere suplimentară a prețului de cost.

Călăuziți de directivele Plenarei din 3—5 decembrie 1959, prin care s-a atras în mod deosebit atenția asupra rezervelor ce există încă în domeniul prețului de cost, lucrătorii sectorului chimic, analizînd posibilitățile fiecărui loc de muncă — identificate pînă astăzi — și-au luat angajamentul ca pe întregul sector să dea în anul 1960 economii peste plan în valoare de cel puțin 55 milioane lei.

Dînd producție peste plan, dînd produse noi, folosind mai bine materiile prime, reducînd prețul de cost al produselor și punînd în funcțiune înainte de termen noile uzine, iată cum se pregătesc lucrătorii din sectorul chimic să întîmpine Congresul al III-lea al Partidului Muncitoresc Romîn.

Sîntem convinși că aceste angajamente vor fi nu numai realizate, dar chiar depășite, ceea ce va contribui la dezvoltarea economiei noastre socialiste, precum și la creșterea necontenită a nivelului de trai al tuturor oamenilor muncii din patria noastră.



ROLUL INGINERILOR ÎN CALIFICAREA CADRELOR

A. Banu

Dezvoltarea întregii noastre economii naţionale a arătat că oamenii muncii din ţara noastră se pot mîndri cu ceea ce au realizat sub conducerea partidului.

În documentele Plenarei Comitetului Central al Partidului Muncitoresc Romîn din 3—5 decembrie 1959 s-a arătat că în ţara noastră este bine să se dezvolte cît mai mult industria chimică — obţinerea produselor petrochimice, fabricarea cauciucului sintetic, fabricarea şi prelucrarea maselor plastice în sortimente variate, dezvoltarea chimizării gazului metan şi fabricarea celulozei şi hîrtiei din lemn, stuf şi paie — deoarece materiile prime există din abundenţă în ţară, pot şi trebuie să fie valorificate.

Din totalul fondului de investiţii alocat realizării planului pe anul 1960, 22% revine Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei pentru a construi sau continua construcţia noilor uzine dintre care cele mai importante sînt : Combinatul chimic Borzeşti, Combinatul de îngrăşăminte azotoase Roznov, Întreprinderea pentru fabricarea celulozei şi cartoanelor din stuf Brăila, Uzina de fibre şi fire sintetice Săvineşti, Combinatul de cauciuc Borzeşti, Întreprinderea de celuloză din paie Palas, Uzina de anvelope Popeşti Leordeni şi altele.

Pentru a pune în funcţiune uzinele noi în care s-a introdus tehnica cea mai înaltă, este nevoie în momentul de faţă de cadre numeroase şi bine pregătite de ingineri, tehnicieni şi mai ales de muncitori calificaţi.

Înaltul grad de automatizare a instalaţiilor ce se montează în prezent la uzinele chimice necesită o pregătire corespunzătoare a muncitorilor ca operatori chimişti.

Dat fiind faptul că darea în funcţiune a acestor întreprinderi implică un număr cît mai mare de muncitori care să poată corespunde înaltului nivel tehnic al instalaţiilor cu care acestea vor fi utilate, se impune — ca o necesitate de primă urgenţă — găsirea metodelor de calificare a acestora într-un timp cît mai scurt. Cum însă deocamdată nu există posibilitatea ca ei să fie toţi pregătiţi prin şcolile profesionale şi tehnice aparţinînd Ministerului Industriei Petrolului şi Chimiei sau altor ministere, socotim că mijlocul cel mai potrivit, pentru asigurarea pregătirii cadrelor pînă la completarea necesarului pentru buna funcţionare a instalaţiilor noi, este calificarea muncitorilor la locul de muncă prin cursuri de scurtă durată. În acest sens, Direcţia Personal şi Învăţămînt din Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei s-a preocupat de organizarea şi funcţionarea în bune condiţii a cursurilor pentru calificarea cadrelor la locul de muncă.

Pentru sectorul de construcţii s-au şi deschis asemenea cursuri la Borzeşti, Roznov, Teleajen şi Chiscani, unde este absolută nevoie de pregătirea cadrelor de muncitori calificaţi care vor contribui la realizarea planului de construcţii. Se pregătesc, de asemenea, şi operatori chimişti la Borzeşti şi Săvineşti.

Problema eficacităţii cursurilor de scurtă durată trebuie să capete o rezolvare justă, pornită de la realitate, de la necesităţile ce se ivesc la fiecare întreprindere sau combinat în parte.

Conducerea acestor cursuri este încredinţată, ca atare, inginerilor cu experienţă în muncă, care au tot interesul de a pregăti muncitori calificaţi deoarece, împreună, vor pune în funcţiune şi vor asigura buna funcţionare a instalaţiilor.

Pentru ca inginerii să poată explica bine procesul tehnologic şi să ridice astfel nivelul tehnic al elevilor, la aceste cursuri este nevoie în primul rînd ca ei să fie legaţi direct de producţie. Ei trebuie să cunoască foarte bine proiectele după care se întocmesc lucrările de construcţii şi montaj, trebuie să cunoască particularităţile instalaţiei ce se va pune în funcţiune. Dacă asemenea instalaţii nu au existat şi inginerul nu le-a văzut funcţionînd, o documentare făcută cu pricepere poate să-l ajute să aibă o imagine clară a celor ce se vor petrece pe fluxul tehnologic. În scopul uşurării acestei munci ce revine inginerilor şi pentru ridicarea propriei lor calificări, s-a folosit specializarea lor pe o durată scurtă în străinătate, la instalaţii similare. În felul acesta, inginerii şi chiar maiştrii care au fost în străinătate, în special în U.R.S.S., au văzut funcţionînd instalaţiile noi pe care ei le vor deservi şi ca atare îşi pot da seama cum şi ce trebuie să explice muncitorilor la aceste cursuri de calificare.

Inginerii care predau la cursurile de calificare de scurtă durată pentru muncitori, trebuie să ţină seama în primul rînd de gradul cunoştinţelor elevilor. Nu pot obţine rezultate bune dacă pregătirea anterioară a elevilor nu are un nivel minim ; aşa de exemplu, este foarte important dacă elevii sînt sau nu absolvenţi a şapte clase elementare, dacă au fost calificaţi în alte meserii sau dacă au la bază şcoala medie de cultură generală.

În expunerea lecţiilor cel care predă trebuie să pună accentul pe noţiunile practice absolut necesare muncitorilor ce se califică.

Trebuie evitată încărcarea cursurilor cu prea multe noțiuni teoretice rupte de realitate. Aceste cursuri trebuie să constituie doar un început în inițierea muncitorilor, iar după absolvirea lor este indicat ca inginerul și maiștrii din secție să contribuie în permanență la o pregătire tehnică cît mai bună a celor care deservesc instalația în secția respectivă.

Cunoștințele predate elevilor pentru ca să fie înțelese și fixate cît mai bine, trebuie ca inginerii să meargă cu elevii chiar în instalațiile ce sînt în montaj sau gata de a intra în funcțiune, unde practic să li se explice modul de funcționare, astfel încît rolul operatorului chimist să fie înțeles de fiecare. Trebuie să se insiste asupra componentelor principale din agregatele care se montează și să se arate ce dificultăți ar putea să apară în funcționarea lor, de asemenea cum trebuie evitate sau cum trebuie remediate dacă apar.

În cele ce se predau, o atenție deosebită trebuie dată măsurilor de protecția muncii și tehnica securității.

Este bine ca oamenii să cunoască din vreme importanța unei supravegheri sau manipulări corecte a utilajelor, agregatelor și instalațiilor, pentru a putea înlătura accidentele de muncă care ar dăuna atît celui ce le deservește cît și instalației. Din manipulări greșite pot rezulta pagube însemnate, risipă de materiale, care de multe ori nu se mai pot recupera, avarii la instalații și întîrzieri în buna funcționare, care pot duce la neîndeplinirea planului de producție.

Indicațiile din proiectul pentru protecția muncii trebuie suplimentate de către inginer cu tot ceea ce este necesar, pentru a se cunoaște bine măsurile de prevedere ce trebuie să le ia fiecare în modul de a utiliza dotarea de protecție, în verificarea neîntreruptă a debitelor, temperaturilor, presiunilor.

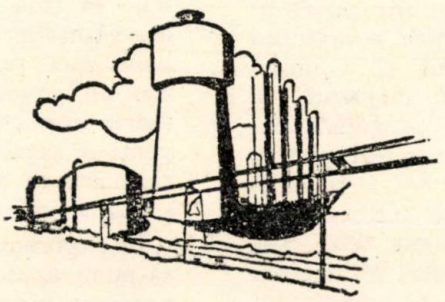
Nu trebuie pornită nici o instalație, fără luarea tuturor măsurilor de prevedere în ceea ce privește asigurarea protecției muncii, pentru a nu periclita viața oamenilor.

Rolul inginerilor în calificarea cadrelor la locul de muncă este foarte important, deoarece această acțiune este strîns legată de dezvoltarea industriei petrolului și chimiei. Practica arată că oamenii calificați au nevoie în permanență de îndrumarea și sprijinul inginerilor în ceea ce privește ridicarea nivelului lor tehnic și aceasta se realizează numai prin folosirea mijloacelor puse la dispoziție de cabinetele tehnice, care trebuie să fie antrenate în această acțiune mai ales acolo unde se dau adevărate bătălii în ceea ce privește punerea în funcțiune a instalațiilor noi.

Cabinetele tehnice trebuie să dea un sprijin efectiv la întocmirea planurilor și programelor analitice în concordanță cu necesitățile fiecărei întreprinderi în parte, ele constituind baza organizării cursurilor de calificare. În expunerea lecțiilor, se recomandă folosirea a cît mai multe materiale didactice.

Pentru unele meserii se pot folosi și proiecții de diafilme întocmite de specialiști, care pot ușura mult înțelegerea celor expuse la cursuri.

Ridicarea nivelului tehnic al inginerilor, tehnicienilor și muncitorilor este o problemă centrală. Un sprijin efectiv în lupta pentru pregătirea cadrelor, în fabricile și uzinele noi care trebuie să producă cît mai curînd, îl pot da organizațiile de masă și membrii de partid.



DESPRE SEPARAREA CICLOPENTANULUI ŞI 2,2-DIMETIL-BUTANULUI DIN GAZOLINE

Ing. F. Gotthard, dr. A. Pop, ing. I. Minea, ing. Gh. Şerban
şi ing. M. Barbul

Într-o etapă apropiată a dezvoltării industriei noastre chimice bazată pe chimizarea hidrocarburilor din petrol se prevede separarea pentanului normal şi a izo-pentanului din gazoline, principala sursă a acestora. Fracţiunea în care apar aceste hidrocarburi în instalaţiile de desbenzinare a gazolinelor conţine, alături de aceştia, în fracţiunea 25—65°C, şi ciclopentan, 2,2-dimetil-butan, 2,3-dimetil-butan, 2- şi 3-metil-pentan. În cazul separării pentanului normal şi a izo-pentanului de puritate ridicată, va rezulta o cantitate importantă dintr-un reziduu ce conţine, în fracţiunea cea mai volatilă, alături de izo-hexani, şi ciclopentan. Dintre hidrocarburile din fracţiunea pentanică-izohexanică prezintă un interes deosebit ciclopentanul şi 2,2-dimetil-butanul, atît din cauza cifrei octanice ridicate a amestecului acestora (cunoscut sub diferite denumiri comerciale ca „Ultran", „Carbic", „C_9" [1]) cît şi pentru posibilităţile de aplicare în sinteza organică şi industria farmaceutică.

Scopul lucrării de faţă este prezentarea sintetică succintă a rezultatelor obţinute pînă în prezent în privinţa stabilirii concentraţiei ciclopentanului şi 2,2-dimetil-butanului în gazolinele noastre şi în privinţa separării ciclopentanului din amestecul de pentani şi izohexani.

Pentru stabilirea conţinutului în ciclopentan al materiei prime considerate, am supus rectificării probe din sursele noastre de gazolină cele mai importante şi am determinat compoziţia fracţiunilor astfel obţinute pe cale cromatografică (eroarea medie asupra valorii probabile $< 2\%$), rezultatul determinărilor fiind redat în tabela 1. Rezultă că în gazolinele noastre de schelă avem un conţinut mediu de ciclopentan şi 2,2-dimetil-butan de 1,4%.

Tabela 1

COMPOZIŢIA GAZOLINELOR NESTABILIZATE LA UNELE DIN CELE MAI IMPORTANTE SURSE DIN ŢARA NOASTRĂ (CONCENTRAŢII ÎN % GREUTATE)

Hidrocarbura	Schela									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Etan	0,12	0,26	0,26	0,10	0,11	0,09	0,24	0,29	—	0,12
Propan	2,52	3,16	3,18	1,30	1,48	1,51	3,68	4,13	0,62	0,45
i-butan	7,32	7,27	7,27	3,83	4,57	4,68	7,47	10,58	1,09	2,98
n-butan	24 5	18,5	19,2	19,7	19,7	20,8	20,9	29,4	3,03	11,2
i-pentan	14,4	12,2	12,8	15,4	13.5	13,7	12,8	13,6	4,6	10,9
n-pentan	12,9	11,0	10,7	15,3	13,8	14,7	11,9	13,7	5,4	11,0
Ciclopentan + 2,2 dimetil-butan	1,57	1,60	1,46	1,82	1,70	1,53	1,50	1,12	1,12	1,67
C_6 şi superiori	36,7	46,0	45,1	42,5	45,1	43,0	41,5	27,2	84 2	61,8

În tabela 2 sînt redate compoziţiile unor fracţiuni de gazolină din instalaţia de desbenzinare de la rafinăria nr. 1 pe baza analizei cromatografice a fracţiunilor separate prin

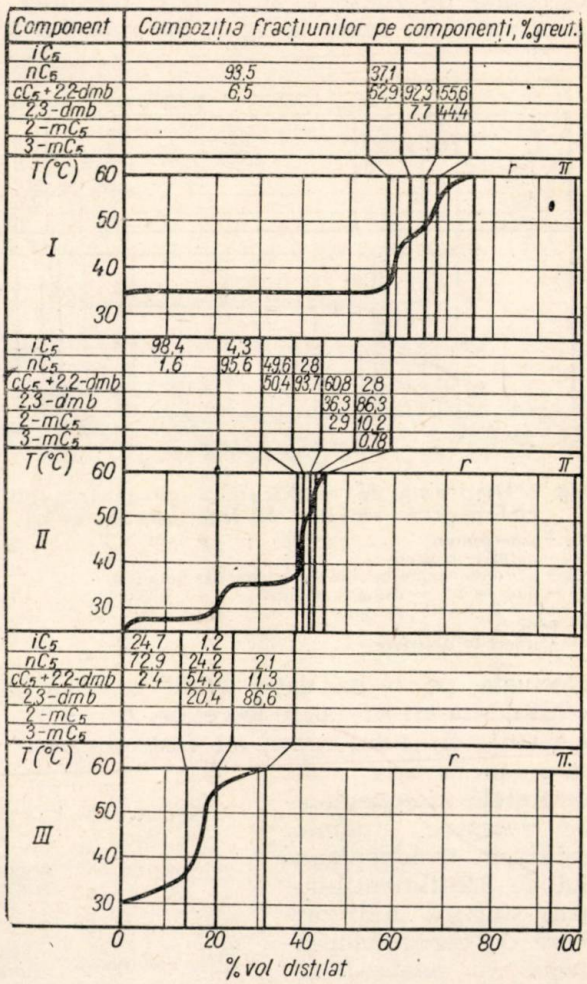


Fig. 1. Diagramele de rectificare a gazolinelor: deizopentanizată (*I*) debutanizată (*II*) şi a eterului de petrol (*III*).

iC_5 = izo-pentan
nC_5 = normal-pentan
cC_5 + 2,2-dmb = ciclopentan + 2,2-dimetil-butan
2,3 - dmb = 2,3-dimetil-butan
$2\text{-}mC_5$ = 2-metil-pentan
$3\text{-}mC_5$ = 3-metil-pentan
r - reziduu
π — pierderi la distilare

rectificare din probe luate în cursul anului 1959. Diagramele caracteristice de rectificare ale acestor amestecuri sînt redate în fig. 1. Separările au fost efectuate pe o instalaţie avînd o eficacitate echivalentă cu 33 talere teoretice (deter-

minate cu amestecul tetraclorură de carbon-benzen la presiune normală *), volumul reținerii totale a coloanei, h, reprezentînd 7% din volumul încărcăturii inițiale și lucrîndu-se cu raport de reflux, $r = 10/1$. Se poate observa că în aceste condiții nu se obțin concentrate ciclopentanice care să nu conțină hidrocarburi ce se pot separa prin rectificare simplă. Rezultatul rectificării concentratelor ciclopentanice cu limite de fierbere 36,5—55°C obținute în acest mod este redat în fig. 2. Separarea a fost

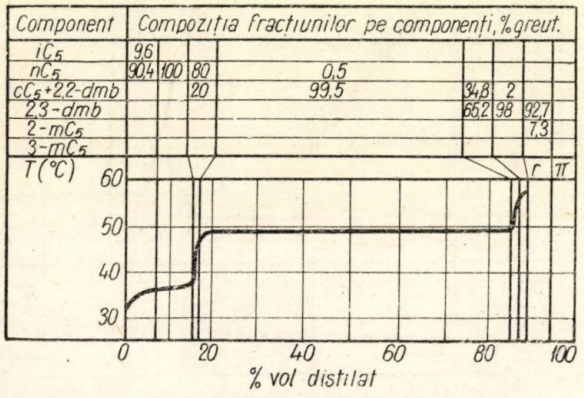


Fig. 2. Diagrama de rectificare a concentratului de ciclopentan (amestec de fracțiuni 36–60°C)

iC_5 = izo—pentan
nC_5 = normal – pentan
$cC_5 + 2,2$-dmb = ciclopentan + 2,2 – dimetil – butan
2,3 — dmb = 2,3 — dimetil — butan
$2 - mC_5$ = 2-metil-pentan
r – reziduu
π = pierderi la distilare

efectuată pe o instalație avînd o eficacitate echivalentă cu 45 talere teoretice, $h = 0,8\%$ și $r = 40/1$. În felul acesta au fost obținute cu scop preparativ concentratele ciclopentanice necesare studiului separării ciclopentanului de 2,2-dimentil-butan, singura hidrocarbură de care ciclopentanul nu poate fi separat prin rectificare simplă.

Țițeiul conține în medie 0,1% ciclopentan [1] și nu se poate stabili o relație generală între categoria țițeiului și conținutul în ciclopentan [5]. Concentrația ciclopentanului în fracțiunile din instalația de desbenzinare pînă la 2,8% corespunde cu raportul volumelor acestora față de materia primă.

*) Toate eficacitățile indicate în prezenta lucrare au fost determinate cu ajutorul acestui amestec și la presiune normală, folosind substanțe purificate prin rectificare la 45 talere teoretice și $r > 50$.

Autorii primelor lucrări care tratează despre ciclopentanul din gazolină [2, 3, 4, 5, 6] separă în laborator concentrate ciclopentanice de 90—95% prin două rectificări succesive, cea de-a doua pornind de la fracțiunea restrînsă cu limite de fierbere 36—60°C, ce conține practic întreaga cantitate inițială de ciclopentan, cu raport de reflux 25—115/1 și eficacitate echivalentă cu aproximativ 60 talere teoretice. Concentratele obținute conțin ca impuritate principală 2,2-dimetil-butan. Separarea unor fracțiuni bogate în ciclopentan a fost realizată pe scară mare [7] pentru obținerea unor benzine cu cifră octanică ridicată, prin metoda rectificării simple a gazolinei, singura metodă aplicabilă pe scară industrială.

Dacă separarea celorlalți izo-hexani, care nu prezintă de altfel o importanță deosebită din punct de vedere al chimizării, este de asemenea posibilă prin rectificare simplă, este evident că separarea ciclopentanului, p. f. 49,26°C, de 2,2-dimetil-butan, p. f. 49,74°C, din amestecul acestora, formînd și un azeotrop ce conține 80% greutate ciclopentan cu p. f. 49,1°C [5] nu este posibilă prin aceeași metodă. Este, de asemenea, de remarcat, că în amestecul natural ciclopentanul și 2,2-dimetil-butanul se află în proporție apropiată compoziției azeotropului format la presiune normală (tabela 2).

Pentru separarea ciclopentanului de 2,2-dimetil-butan se cunosc cîteva propuneri sub formă de brevete. Astfel se descrie separarea [8] între azeotropii formiat de metil/2,2-dimetil-butan cu p. f. 25,4°C, conținînd 45% vol. hidrocarbură, și formiat de metil/ciclopentan cu p. f. 26,0°C, conținînd 40% vol. ciclopentan pe

Tabela 2

COMPOZIȚIA UNOR FRACȚIUNI DE GAZOLINĂ DIN INSTALAȚIA DE DESBENZINARE A RAFINĂRIEI nr. 1 (CONCENTRAȚII ÎN % GREUTATE)

Fracțiunea	Limite de fierbere, °C	Izopentan	Pentan normal	Ciclo-pentan	2,2-dimetil-butan	2,3-dimetil-butan	Hidro-carburi superioare
Gazolina debutanizată	40—140	26,6	19,8	1,8	0,7	5,7	45,5
Gazolina deizopentanizată	44—131	—	52,6	8,4	2,1	0,8	36,1
Eterul de petrol	45—75	3,2	11,0	4,0	1,0	10,8	70,0
Materia primă reprezentativă	—	—	20	3,2	0,9	76	—

45 talere teoretice și raport de reflux 45/1 dintr-un amestec inițial ce conține 80—90% ciclopentan alături de 2,2-dimetil-butan. Se obține un distilat bogat în izoparafină, fierbătorul concentrîndu-se pînă la 98,2% în ciclopentan. Într-o altă lucrare [9] se descrie o se-

părare prin distilare extractivă cu furfurol şi un adaos de formiat de metil pe 60 talere teoretice, raport de reflux 15/1, obţinîndu-se hidrocarburile individuale din amestecul lor. Se recomandă, de asemenea [10], separarea ciclopentanului din concentratele acestuia prin rectificare extractivă cu eteri ai etilenglicolului. Ţinînd seamă de fenomenele de bază, prin analogie cu separarea altor naftene şi parafine, putem presupune că separarea ciclopentanului de 2,2-dimetil-butan mai este posibilă şi pe alte căi, ca extracţia lichid-lichid, rectificare extractivă cu anilină, furfurol etc. şi prin metodele ce se bazează pe adsorbţie. Literatura nu conţine însă date cu privire la fenomenele fundamentale înafară de echilibrul lichid-lichid al sistemului ciclopentan/2,2-dimetil-butan/anilină [11] şi nici cercetarea unei metode de separare aplicabile pe scară mare.

În prima parte a lucrărilor noastre am căutat să stabilim schema tehnologică optimă şi condiţiile de lucru, respectiv relaţia dintre puritate şi randament pentru obţinerea concentratelor ciclopentanice din gazolină. Parametrii procesului de concentrare trebuiau stabiliţi în limite largi ale concentraţiei în materie primă şi în produsul concentrării, deoarece nici una din aceste concentraţii nu poate fi precizată pentru situaţia din viitor. Materiile prime folosite în aceste lucrări au fost fracţiunile de gazolină din instalaţiile de dezbenzinare ale rafinăriei nr. 1, caracterizate în tabela 2 şi fig. 1, care ar putea fi totodată şi materii prime în momentul de faţă. Separarea fracţiunii pentanice, operaţia cea mai importantă ca volum, a fost studiată într-o aparatură continuă de laborator descrisă anterior [11]. Am folosit umplutură din inele Raschig de sticlă cu diametru de 3,5 mm, realizînd o eficacitate echivalentă cu 15 talere teoretice. Fracţiunile separate au fost analizate pe cale cromatografică cu precizia indicată mai înainte. Rezultatele experimentale pot fi regăsite în limita erorilor experimentale prin calculul cunoscut al separării componenţilor cheie *n*-pentan *(A)*, ciclopentan + 2,2-dimetil-butan *(B)* şi 2-metil-pentan *(C)* în care relaţia dintre numărul minim de talere (N_m) şi eficacitatea instalaţiei *(N)*, considerată constantă, sînt corelate prin curba lui Gilliland în coordonate $(N-N_m)/(N+1)$ şi $(r-r_m)/(r+1)$ [12], cu raportul de reflux minim r_m şi cel real r. Pornind de la compoziţia cunoscută a alimentării şi analiza fracţiunii grele şi admiţînd volatilitate relativă constantă $\alpha_{A/B}$ — 1,56, regăsim, cu o eroare mai mică decît 4% a valorilor acestora, concentraţiile componenţilor cheie *A*, *B*, *C* în fracţiunea uşoară. Separările calculate în acest mod pornind de la o materie primă reprezentativă (tabela 2) sînt redate în tabela 3 şi, în coordonate procent distilat faţă de alimentare (*P*, raport de distilare) — concentraţii, în fracţii molare,

Tabela 3

REZULTATUL CALCULULUI SEPARĂRII FRACŢIUNII PENTANICE DIN AMESTECUL REPREZENTATIV (TABELA 2)

a) Eficacitate echivalentă 15÷16 talere teoretice, r=7

Raport de distilare	P	5	10	15	20	23
	N	16	16	15	15	16
	r	7	7	7	7	7
	N_m	5,9	6,3	6,6	7,6	10,3
	r_m	6,6	6,4	6,0	5,4	4,7
Compoziţia fracţiunii uşoare	x_{AP}	0,982	0,980	0,974	0,965	0,956
	x_{BP}	0,018	0,020	0,026	0,035	0,044
	x_{CP}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Compoziţia fracţiunii grele	x_{AW}	0,1882	0,1443	0,0965	0,0437	0,0104
	x_{BW}	0,0464	0,0477	0,0483	0,0475	0,0454
	x_{CW}	0,7654	0,808	0,8552	0,9088	0,9442
Randament $(100-P)x_{BW}/x_{BF}$		98	95,4	91,25	84,5	77,6
Puritate $100\ x_{BW}/x_{AW}+x_{BW}$		19,8	25,0	33,3	52,1	81,4

b) *Eficacitate echivalentă cu 23÷24 talere teoretice, r = 7*

Raport de distilare	P	10	15	20	23	24
	N	23,2	24,3	24,8	24,8	24,7
	r	7	7	7	7	7
	N_m	7,7	8,35	9,32	12,4	15,9
	r_m	6,9	6,9	6,6	5,7	4,2
Compoziţia fracţiunii uşoare	x_{AP}	0,989	0,987	0,98	0,97	0,9475
	x_{BP}	0,011	0,013	0,020	0,030	0,0515
	x_{CP}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Compoziţia fracţiunii grele	x_{AW}	0.1434	0,0941	0,04	0,0064	0,0007
	x_{BW}	0,0487	0,0507	0,0513	0,0495	0,0427
	x_{CW}	0,8079	0,8552	0,9088	0,9441	0,9566
Randament $(100-P)x_{BW}/x_{BF}$		97,5	95,8	91	77	72,2
Puritate $100\ x_{BW}/x_{AW}+x_{BW}$		25,2	35,0	56,0	88,5	98,6

în fig. 3. Acest calcul s-a efectuat pentru eficacităţile echivalente cu 15—16 şi cu 23—24 talere teoretice pentru aprecierea efectului eficacităţii asupra fenomenului observat, la raport de reflux constant. Rezultă că maximul concentraţiei ciclopentanului în fracţiunea grea corespunde unor randamente de 80—90% în

fracţiune ciclopentanică, valoarea maximului creşte cu eficacitatea de separare şi se deplasează spre valori mai mari ale raportului de distilare (*P*) fără a se modifica sensibil randamentul corespunzător aceloraşi concentraţii (linia întreruptă). Pentru realizarea unor randamente mari în ciclopentan + 2,2-dimetil-butan în fracţiunea grea, îndepărtarea fracţiunii pentanice poate fi efectuată în două faze.

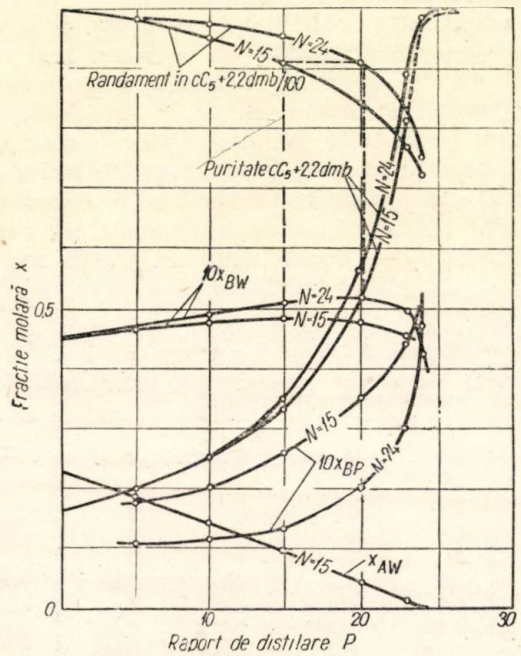


Fig. 3. Variaţia separării componenţilor cheie *A* (*n*-pentan), *B* (ciclopentan + 2,2-dimetil butan), C_4 (*i*-hexani) cu randamentul de distilare (*P*) la $N \cong 15$ TT, $r \cong 7/1$ şi $N \cong 24$, $r \cong 7/1$.
cC_5 = ciclopentan
2,2 dmb = 2,2 – dimetil – butan.

Fracţiunea grea a primei rectificări, ce se execută cu randament mare, dar în care astfel se mai păstrează o parte a pentanului normal, se supune unei noi rectificări continue, în care se elimină restul pentanului normal împreună cu o parte a fracţiunii ciclopentanice (*B*) într-un distilat ce se recirculă însă la alimentarea primei rectificări. Rezultă ca fracţiune grea a celei de-a doua rectificări un amestec practic liber de pentan normal, din care fracţiunea ciclopentanică se obţine ca distilatul unei noi operaţii de rectificare continuă.

În cele ce urmează dintre posibilităţile de separare cercetate de noi redăm rezultatele parţiale obţinute pînă în prezent în direcţia separării ciclopentanului de 2,2-dimetil-butan prin rectificare extractivă cu anilină.

Pentru delimitarea domeniului în care putem folosi anilina ca „solvent" în separarea prin distilare extractivă a componenţilor acestui amestec, am determinat curbele temperaturilor critice de solubilitate a acestora cu anilină într-un aparat cu agitare manuală. Am folosit în acest scop anilină redistilată la presiune atmosferică, avînd $n^{20} = 1{,}5842$ şi amestecuri ciclopentan/2,2-dimetil-butan obţinute din gazolină prin două rectificări discontinue succesive pe fracţiuni restrînse, în modul descris mai sus, de asemenea, concentrate de ciclopentan şi de 2,2-dimetil-butan obţinute din concentratele ciclopentanice prin rectificare extractivă cu anilină. Compoziţia amestecurilor de hidrocarburi folosite în aceste determinări a fost stabilită pe cale cromatografică cu precizia de $\pm$ 1,5%. Temperatura critică de miscibilitate se determină în felul acesta cu o eroare $<$ 2°C, suficientă pentru realizarea scopului propus. Datele obţinute sînt redate în fig. 4. Se poate observa că anilina poate fi folosită pentru separarea ciclopentanului de 2,2-dimetil-butan prin distilare extractivă, oricare ar fi raportul de solvent (solvent/reflux în capul coloanei) iar 2,2-dimetil-butanul poate fi separat prin această metodă la presiune normală dacă se lucrează cu raport de solvent de peste 8/1 la 50°C în cazul cînd proprietăţile echilibrului lichid-vapori permit această separare.

Echilibrul lichid-vapori al sistemului 2,2-dimetil-butan/ciclopentan/anilină a fost studiat cu ajutorul unui aparat ce funcţionează pe principiul recirculării lichidului şi vaporilor. Descrierea acestuia şi datele echilibrului lichid-vapori al sistemului studiat formează obiectul altor lucrări.

Studiul experimental al separării ciclopentanului de 2,2-dimetil-butan prin distilare extractivă cu anilină s-au executat într-o aparatură similară celei folosite pentru studiul separării concentratelor ciclopentanice prin rectificare continuă simplă, completată cu un sistem

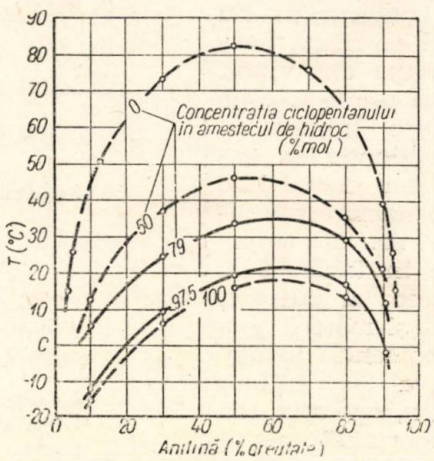


Fig. 4 Temperaturile critice de solubilitate a amestecului ciclopentan—izohexan—anilină, la diverse concentraţii de ciclopentan în amestec.

de alimentare continuă cu solvent, identic cu sistemul de alimentare cu hidrocarburi, o coloană continuă pentru recuperarea solventului din amestecul ce formează fracţiunea grea a distilării extractive, alimentată prin cădere

liberă din fierbătorul primei coloane şi o pompă pentru recircularea solventului. Coloana de distilare extractivă a avut o eficacitate de 13 talere teoretice. Substanţele folosite în aceste determinări şi metodele analitice au fost aceleaşi ca în cazul determinărilor de solubilitate. Rezultatele obţinute, pornind de la un concentrat ciclopentanic care conţine 76 % mol ciclopentan şi 24% mol 2,2-dimetil-butan sînt redate în tabela 4, iar în fig. 5 sînt reprezentate în coordonate raport de distilare/concentraţie. Rezultatele obţinute pot fi corelate cu ajutorul calculului analitic descris anterior în tot domeniul concentraţiilor şi rapoartelor de solvent

Tabela 4

REZULTATELE UNOR ÎNCERCĂRI DE SEPARARE A CICLOPENTANULUI DE 2,2-DIMETIL-BUTAN DIN AMESTECUL CONŢINÎND 76% MOL CICLOPENTAN ŞI 24% MOL 2,2-DIMETIL-BUTAN PRIN RECTIFICARE EXTRACTIVĂ CU ANILINĂ

Nr. curent	Raport de			Ciclopentan % mol în fracţiunea		Diferenţa de bilanţ asupra		Randament ciclopentan, %
	solvent	reflux	distilare	uşoară	grea	hidrocarburilor	ciclopentanului	
1	4,4	6,8	50	49	93	−5,1	−3,7	36,7
2	5,1	4	43	41,5	96,4	+7,5	+7,6	56,8
3	6,1	2,7	50	47,5	98,5	+3,1	+3,6	68,0
4	6,3	3,4	47	48	99,9	−2,6	+0,7	51,7
5	3,4	4,6	52	52	99,8	−3,0	−1,1	54,5
6	3,3	6,8	33	26	99,9	−0,4	+6,9	83,1
7	5,7	6,0	36	30,5	96,5	−3,8	−2,7	51,4
8	6,4	3,4	48	48	99,8	+0,1	+4,1	42,3
9	3,8	8,3	23	20,5	91	+0,1	+4,3	96,9
10	3,8	7,3	26	23	93	+1,2	+6,0	95,4
11	16,2	1,9	45	42,5	99,7	−6,5	−5,8	74,9
12	10	1,9	40	35	98,5	−8,1	−8,1	81,2
13	3,6	1,6	50	52	96	−7,6	−6,5	69,0

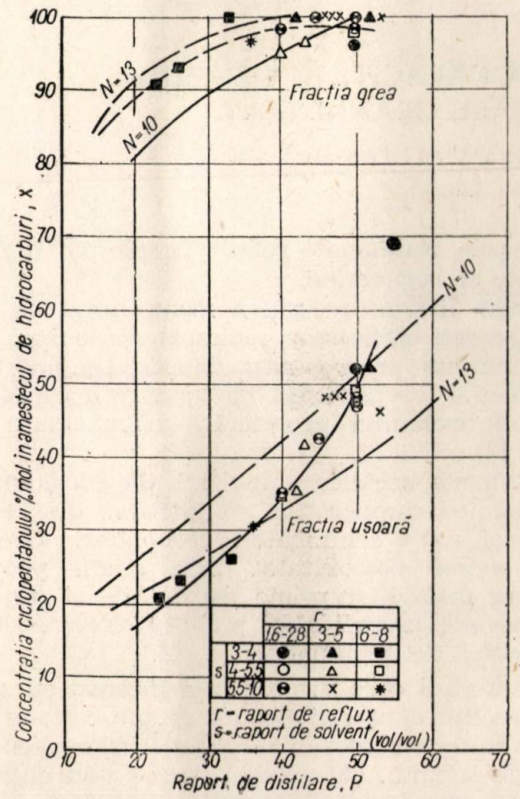


Fig. 5. Variaţia compoziţiei fracţiunii uşoare şi grele x (% mol cC_5), separate din amestecul binar ciclopentan + 2,2—dimetil-butan prin rectificare extractivă cu anilină, cu raportul de distilare P (%).

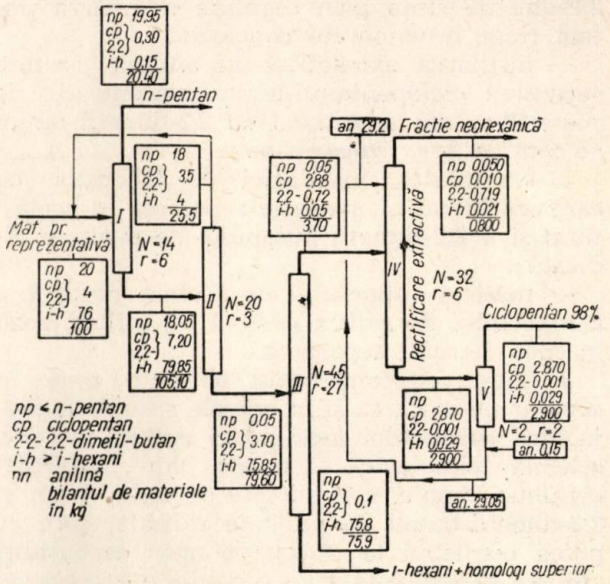


Fig. 6. Schema tehnologică de separare a ciclopentanului din gazolină.

dacă folosim în acest calcul volatilitatea relativă constantă medie geometrică a rezultatelor determinărilor de echilibru la concentraţia anilinei corespunzătoare raportului de solvent. Pierderile de anilină obţinute experimental, în proporţie de $< 3\%$ faţă de cantitatea de ciclopentan ce s-a separat se datoresc în cea mai mare parte pierderilor de manevrare în timpul redistilării solventului. Redistilarea se efectuează pentru îndepărtarea produselor de degradare a anilinei rezultate prin oxidarea acesteia în punctele în care vine în contact cu aerul. Reziduul nedistilabil reprezintă mai puţin de 0,2 % din amestecul din circuit atunci cînd se redistilă 15—17 % din debitul de recirculare, cantitate ce nu influenţează separarea.

Schema de separare completă este redată în fig. 6 pe baza determinărilor experimentale recalculate cu ajutorul datelor fundamentale în apropierea condiţiilor experimentale pentru materia primă reprezentativă (tabela 3). Ea permite separarea ciclopentanului în condiţiile arătate cu un randament total de 91 % şi puritate de 99 %.

Concluzii

1. Rezultatele prezentate în această lucrare reprezintă numai stadiul actual al cercetării şi nu epuizează domeniul nici în privinţa surselor de ciclopentan şi nici în privinţa posibilităţilor de separare a acestuia din amestecurile

în care apare. Studiul fenomenelor fundamentale privind alte posibilităţi de separare şi studiul tehnologic al altor posibilităţi bazate pe cunoaşterea datelor fundamentale este în curs.

2. Din compararea datelor obţinute pînă acum în privinţa separării ciclopentanului de 2,2-dimetil-butan prin distilare extractivă putem trage următoarele concluzii :

— distilarea extractivă cu anilină permite separarea ciclopentanului în concentraţii de peste 99% din amestecul cu 2,2-dimetil-butan ce conţine 24% izoparafină ;

— eficacitatea instalaţiei de laborator cu care am lucrat nu permite separarea în acelaşi timp şi a 2,2-dimetil-butanului de puritate ridicată ;

— mărirea raportului de solvent peste 6 şi a raportului de reflux peste 5 nu influenţează în mod sensibil separarea.

3. Datele experimentale obţinute pînă în prezent ne arată că şi în actuala situaţie a prelucrării gazolinelor s-ar putea obţine, printr-o schemă tehnologică formată din rectificări continue simple, concentrate de ciclopentan şi 2,2-dimetil-butan de puritate ridicată, care ar putea contribui la obţinerea unor carburanţi speciali şi completată cu o distilare extractivă, această schemă tehnologică ar permite obţinerea ciclopentanului de puritate ridicată necesară scopurilor de chimizare.

4. În cazul chimizării pentanului normal şi a izopentanului, fracţiunile ciclopentanice ar putea rezulta ca subproduse într-o instalaţie anexă în condiţii avantajoase.

5. Metoda de calcul permite prevederea condiţiilor de lucru în limite largi ale compoziţiei concentratului dorit.

BIBLIOGRAFIE

1. Ullmann, Encyklopädie der chemischen Technol., B. V. 699, 1954.
2. Brown G. G., Carr A. R., Ind. Eng. Chem. *18*, 718, 1926.
3. Tooke F. W., Ind. Eng. Chem., *35*, 982. 1943.
4. Tongberg, Fenske, Sweeney, Ind. Eng. Chem., *30*, 166, 1938.
5. Marshner R. F., Burney D. E., Ind. Eng. Chem., *44*, 1406, 1952.
6. Rossini F. D., Mair B. F., Forziatti, Willingham, Oil — Gas J. *41*, 27, 106, 1942.
7. * * *, Anglo-Iranian Co. Pat. S.U.A. 2407214, 1943.
8. Ray G. C., Pat. S.U.A. 2498928, 1950.
9. Bayd F. H., Pat. S.U.A. 2609333, 1952.
10. Seidell A., Linke W. F., „Solubilities of inorganic and organic compounds", 1093, 1951.
11. Gotthard F., Rev. Chim. 2, 65, 1954.
12. * * *, Perry's Chem. Engr's Handbook, 1950.

EFECTUL TENSIUNII ELECTRICE ASUPRA CAPACITĂŢII DE SCHIMB A UNOR CATIONIŢI (H^+) ÎN STARE GRANULARĂ

M. Zapan, M. Constantinescu, Elvira Vrăbiescu

Literatura tehnică nu menţionează vreun studiu al efectului cîmpului electric asupra cationiţilor sulfocarbonici în stare granulară. Este cunoscută numai electrodializa în care membranele de dializă pot fi membrane din răşini sintetice schimbătoare de ioni. În acest caz se aplică un curent electric continuu care traversează membrana cu scopul de a mări mobilităţile ionilor influenţînd astfel potenţialul de difuzie [1, 2].

Se precizează că în acest caz este necesară o putere electrică importantă de 5—20 kWh pe m^3 de apă de mare transformată în apă potabilă. O astfel de instalaţie la dimensiuni industriale pentru scopuri de fabricaţie ar fi costisitoare nu numai ca preţ, dar şi ca întreţinere.

În special pentru dedurizarea apei industriale cărbunii prezintă deosebite avantaje mai ales în ce priveşte costul lor şi posibilitatea găsirii cu uşurinţă a materiilor prime de diferite provenienţe (lemn, lignit, cocsuri etc.), care prin tratamente relativ simple pot fi preparate şi regenerate.

Chiar literatura străină menţionează că introducerea cărbunilor schimbători de ioni reprezintă un progres faţă de răşinile sintetice cunoscute începînd din 1852 cînt Way a recunoscut bachelitei proprietăţi schimbătoare de ioni [3].

În ţările socialiste pe bază de consideraţii economice comparative se introduc din ce în ce mai mult schimbători carboniferi, fiecare ţară avînd posibilitatea prin studii proprii asupra materiilor prime disponibile şi funcţie de nevoile proprii să-şi producă cîteva sorturi de astfel de schimbători [4, 5].

În studiul care urmează s-a încercat cu succes efectul cîmpului electric asupra cationiţilor (H^+) sulfocarbonici în scopul măririi capacităţii lor de schimb. Cu această ocazie s-au obţinut aspecte interesante ale procesului de schimb insuficient cunoscut şi s-au ridicat probleme practice şi teoretice pentru continuarea studiului pe această cale.

Metode de studiu al capacității de schimb

Considerăm schimbătorii ca geluri solide,* în conformitate cu teoria lui *Donnan* [6] care este menținută și în publicațiile recente. La interfața schimbătorului cu un lichid conținînd ioni se produce un schimb între ionii lichidului și ai schimbătorului.

Ne limităm la cazul unui schimb de ioni care este cel mai des întîlnit și cu aplicațiile cele mai multe, dedurizarea apei cu schimbători.

Reacția la interfață poate fi explicată astăzi precum se știe prin trei concepții diferite [7].

a) Strat dublu de precipitare electronică. După Ostwald corpii cu sarcini electrice contrare precipită coagulîndu-se reciproc. Această teorie are o dezvoltare mai mult calitativă.

b) Echilibre. Unii autori controlînd valabilitatea legii acțiunii maselor au arătat că nu poate fi aplicată în unele cazuri decît introducînd exponenți suplimentari asupra activităților [8] ceea ce înseamnă că reversibilitatea nu este perfectă și deci nu se află la o presiune ridicată [9]. Ca urmare cel puțin faza gel nu poate fi considerată o soluție ideală de ioni. Astfel se pot constata excepții chiar cînd soluțiile sînt foarte diluate. Astfel efectul termic al schimbului K^+ cu H^+ s-a măsurat calorimetric și s-au găsit 1,93 kcal/echiv.g pe cînd fără schimbător această reacție dezvoltă numai 0,54 kcal.

Se constată asemenea diferențe mai ales în reacții dintre ioni cu valențe diferite. Exemplu: În cazul dedurizării apei industriale unde schimbul principal este Ca^{2+} cu H^+ sau Na^+, caz explicat prin diferențe mari de hidratare a ionilor respectivi.

Se știe că legea maselor se aplică și la ioni. Schimbul se face la o presiune de mai multe atmosfere, exemplu : între un cărbune sulfonat și o soluție de 1—3% acid sulfuric există o presiune de 13 kg/cm^2 față de presiunea de exemplu a apei pe sticla curată de 5,6 kg/cm^2. Așadar și energia interfacială sau mai precis energia de adeziune este în legătură cu procesul de schimb.

Se consideră că pentru schimb de ioni anorganici și simpli legea maselor se aplică cu suficientă exactitate, în calcule tehnice.

În procesul de schimb, schimbătorul se umflă și ionii hidratați se contractă, deci termodinamic trebuie să considerăm și lucrul volumetric [10] de exemplu : considerăm un caz simplu — schimbătorul *R*K și o soluție de NaCl. Se consideră că reacția se produce în soluție.

$$RK + NaCl \rightleftarrows R\,Na + KCl$$

Ecuația arată că putem considera deopotrivă sau concentrații sau număr de moli. Renunțăm deocamdată la activități.

$$\frac{(RNa)\ (KCl)}{(RK)\ (NaCl)} = K \text{ sau } \frac{(RNa)\ (K^+)}{(RK)\ (Na^+)} = K$$

deoarece Cl^- rămîne imobil în soluție.

*) Acest gel se formează în capilare.

Schimbătorii sînt aproape insolubili și concentrațiile lor pot fi atunci înlocuite cu solubilitățile respective *S* și *S'*. Deci :

$$\frac{S}{S'} = K \cdot \frac{(Na^+)}{(K^+)}$$

Dacă însemnăm cu *a* coeficientul de schimb, definit de exemplu : prin număr de echiv. g de K^+ intrați în soluție dintr-un echiv. g de K^+ aflați inițial în schimbător, relația devine :

$$\frac{S}{S'} = K \cdot \frac{a}{1-a}$$

(1-*a*) reprezintă echiv. g de Na^+, rămași în soluție, deoarece și soluția inițială s-a considerat conținînd un echiv. g de Na^+; $\frac{a}{1-a}$ este un coeficient de repartiție, raportul la echilibru al celor doi ioni în soluție.

Se observă că cu cît coeficientul de repartiție este mai mare și capacitatea de schimb este mai mare și valoarea lui crește cu raportul solubilităților *R*K/*R*Na. Aceasta este în concordanță cu realitatea căci capacitatea de schimb va fi cu atît mai mare cu cît K^+ va fi mai ușor legat decît Na^+ în gelul schimbătorului. Capacitatea de schimb se definește mai comod în echiv. g de ioni din soluție trecuți pe 1 g schimbător.

Capacitățile de schimb se măsoară cu energia liberă considerînd procesul de schimb ca și un oarecare proces. Exemplu : W. Fuchs tratînd acidul humic cu soluție de acetat de calciu a găsit experimental $\triangle Z\ 25° = -1500$ cal. pe cînd din calcul rezultă numai 820 cal. [11].

Menționăm în legătură cu lucrarea noastră că lignitul este un schimbător organic format din acid humic polimerizat avînd în monomer trei oxidrili și un carboxil (așa cum rezultă din lucrările lui F. Fischer din 1927 asupra lignitului de Cassel). Se utilizează sulfonat pentru schimb de cationi de hidrogen și metale.

Se vede că valoarea calculată a potențialului izobar este aproximativ jumătate decît determinată experimental în cazul acidului humic care formează baza ligniților.

De aici rezultă că în cazul cărbunelui și desigur al multor polimeri, rezultatele calculelor termodinamice trebuie privite cu prudență. Neconcordanța menționată arată că reacția de schimb în acest caz nu este perfect reversibilă și deci legea maselor nu se aplică exact.

Potențialul izobar se poate calcula din expresia cunoscută.

$$\Delta Z = -RT \ln K$$

Pentru cazul simplu enunțat mai sus

$$\Delta Z = - RT \ln \frac{(R\mathrm{Na})\,(\mathrm{K}^+)}{(R\mathrm{K})\,(\mathrm{Na}^+)}$$

sau

$$\Delta Z = - \left(RT \ln \frac{(\mathrm{K}^+)}{(R\mathrm{K})} + RT \ln \frac{(R\mathrm{Na})}{(\mathrm{Na}^+)} \right)$$

Adică $-\Delta Z$ sau afinitatea procesului de schimb este suma afinităților celor două procese componente :

$$R\mathrm{K} \rightleftarrows \mathrm{K}^+ + R^-$$

$$\frac{R^- + \mathrm{Na}^+ \rightleftarrows R\,\mathrm{Na}}{R\mathrm{K} + \mathrm{Na}^+ \rightleftarrows R\,\mathrm{Na} + \mathrm{K}^+}$$

Dacă considerăm că volumul schimbătorului variază cu $\Delta V = V_{R\mathrm{Na}} - V_{R\mathrm{K}}$, valoarea lui ΔZ va conține acest lucru volumetric care se efectuează în contul lucrului celor două procese componente. Diferența rămasă $\Delta Z - (\Delta Z)_V = (\Delta Z)_S$ îl putem numi potențialul izobar de schimb.

Introducîndu-se factori de activitate putem scrie mai corect :

$$\Delta Z = - RT \ln \frac{(\mathrm{Na}^+) \cdot \gamma\,\mathrm{Na} + \cdot (R\mathrm{K})}{(\mathrm{K}^+) \cdot \gamma\,\mathrm{K}^+ \cdot (R\mathrm{Na})} = (\Delta Z)_V + (\Delta Z)_S \cdot$$

Potențialul izobar de schimb ar fi principial o măsură a capacității de schimb în cazul cînd procesului i se aplică legea maselor, ceea ce nu este sigur, precum s-a arătat în cele mai multe cazuri.

Un alt mod de calcul al potențialului izobar este acela din energii libere de ionizare ale participanților la reacția [13].

Astfel :

$$\Delta Z = (\Delta Z)_{II} - (\Delta Z)_I$$

Potențialul izobar se poate calcula cunoscînd datele termodinamice relative ale diverșilor ioni, considerate nule pentru H^+ și anume : ΔH°_{298}, ΔZ°_{298} și S°_{298}.

Astfel, principial sînt aplicabile și celelalte metode termodinamice utilizînd entalpiile și entropiile de ionizare.

Defectul general al metodelor termodinamice aplicate la reacțiile de schimb este cunoașterea insuficientă a datelor termodinamice asupra schimbătorilor.

c) Mai sigură pentru explicarea mecanismului de schimb ni s-a părut *calea considerării potențialului de difuzie (e)* care știm că se naște la interfață soluție-schimbător, considerînd soluția solidă a schimbătorului, adică lichidul imobilizat al acestuia ca o a doua soluție cu concentrație mai mare, în contact cu prima.

Literatura de specialitate consideră următoarele ipoteze asupra situației la interfața de schimb. După W. G. Austerweil [12], schimbul poate fi considerat ca o reacție eterogenă asemănătoare din multe puncte de vedere cu cataliza eterogenă. Ca și aceasta depinde de presiunea la interfață între gelul solid și mediul lichid. Un strat de cîteva molecule grosime, numit strat de contact sau „epilamen", este sediul reacției de schimb. La acest strat vin reactanții și pleacă produsele prin difuzie, asemenea cazului catalizei eterogene.

Sub acțiunea presiunii între faze, principiul lui Le Chatelier indică formarea preferențială a produsului celui mai dens, adică cu volumul specific cel mai mic.

Energia de suprafață se datorește ionilor hidratați (von Halban) care după teoria lui N. G. Adam (1927) se îndreaptă spre interfață atrași de forțele polare ale schimbătorilor cu formare mai întîi de legături van der Waals și apoi sînt presați unii de alții de aceste forțe ; astfel se explică presiunea la interfață. Acest mod de a privi amintește de adsorbția moleculelor reactante din lichid urmată de reacții chimice de schimb. Se pare că schimbătorii înșuși formează o soluție în epilamen cum s-a dovedit printr-o metodă de cinetică chimică.

Expresia potențialului de difuzie la interfața de contact a două soluții de concentrații diferite conținînd același electrolit este cunoscută.

Expresia potențialului de difuzie pentru un electrolit cu ioni avînd ambii aceeași valență n este :

$$e = \frac{u - v}{u + v} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2}$$

în care u și v sînt mobilitățile respective ale cationului (Ca^{2+}) și ale anionului (SO_4^{2-}) $S = 8{,}3$ Jouli, $F = 96496$ Culombi, $n = 2$ și $T =$ temperatura absolută, $a_1 > a_2$ sînt activitățile medii ale electrolitului în cele două soluții.

În cazul cînd valențele sînt inegale, de exemplu cazul $CaCl_2$,

$$e = \frac{RT}{F} \left[\frac{u}{(u + v)n^+} \ln \frac{a_1^+}{a_2^+} + \frac{v}{(u + v)n^-} \ln \frac{a_2^-}{a_1^-} \right]$$

în care a_1^+ și a_2^+, precum și a_1^- și a_2^- sînt activitățile ionilor respectivi în cele două soluții.

Odată cu fixarea Ca^{2+} din soluție pe schimbător, $2H^+$ trec în soluție și se poate considera că pentru $2H^+$ există un potențial egal și de semn contrar. Este suficient a studia unul din aceste potențiale egale.

Potențialul de difuzie are inițial valoarea maximă și pe măsură ce activitățile celor două soluții se egalează, ceea ce corespunde saturației treptate a schimbătorului se micșorează și devine nul la activități egale, așa cum arată expresia sa.

Potențialul de difuzie pentru cazul schimbului ia forme mai simple deoarece unul din ioni,

în cazul nostru anionul, poate fi considerat static adică mobilitatea anionului nulă, $v = 0$. Cele două formule devin respectiv :

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

şi pentru număr de valenţe inegale ale ionilor

$$e = \frac{RT}{n^+ \cdot F} \cdot \ln \frac{a_1^+}{a_2^+} \quad e = K \ln \frac{C_1^+ \gamma_1^+}{C_2^+ \gamma_2^+}$$

γ = factor de activitate : K = constantă la temperatura dată.

Se vede că potenţialul depinde numai de raportul activităţilor, respectiv produselor coeficientului de activitate cu concentraţiile din cele două soluţii ceea ce era evident ; adică potenţialul este proporţional cu logaritmul raportului activităţilor ionului de schimb în gel şi în soluţie la suprafaţa de contact.

Pentru soluţii diluate, de exemplu : apa necesar a fi dedurizată, care are o concentraţie mică, apa de Bucureşti are 3,5 m-echivalenţi/l socotit în CaO $\gamma_2^+ = 1$, adică $a_2^+ = C_2^+$. Deci concentraţia ionului de schimb este cunoscută. Relaţia pentru Ca^{2+} va fi la 25°C :

$$e = 0{,}003 \lg \frac{a_1^+}{C_2^+}.$$

Calculul direct al potenţialului de difuzie în cazul nostru, ca şi al activităţii ionului de schimb în soluţia gelului, sînt probleme încă nerezolvate.

Este clar că şi potenţialul de difuzie astfel definit poate fi considerat o măsură pentru capacitatea de schimb.

d) O altă posibilitate practică de a compara capacităţile de schimb este *măsurarea volumului de lichid* pe care o coloană de schimbător este capabilă s-o epureze complet de o specie de ioni, trecînd lichidul cu o anumită viteză prin coloană. Această capacitate depinde de viteza cu care trece lichidul prin coloana de schimbător şi se măsoară prin volumul de lichid complet epurat la viteză dată. De asemenea, capacitatea de schimb se mai exprimă şi în m-echiv. epuraţi de 1 g schimbător.

Trebuie să observăm că această capacitate de schimb este mai mică decît ar fi măsurată la viteză nulă, adică în mod static şi nu dinamic. Aceasta va rezulta clar şi din lucrarea de faţă şi are o importanţă deosebită pentru dimensionarea coloanelor de schimb. Sînt importante unele lucrări din cele mai noi executate prin metoda dinamică, de exemplu :

Din experienţele ingenioase ale lui V. G. Austerweil [7] cu coloane formate din săculeţi aşezaţi ca straturi suprapuse conţinînd fiecare cîte 1 echiv. g ioni de schimb în schimbător, astfel că puteau fi analizaţi separat, a rezultat că o coloană de schimb funcţionează similar ca o percolare extractivă între două faze nemiscibile sau ca o eluţie cromatografică.

Dacă a este coeficientul de schimb definit ca număr de echiv. g de ioni intraţi într-o cantitate de schimbător care conţinea 1 echiv. g ioni de schimb, dintr-o soluţie care conţinea de asemenea 1 echiv. g ioni de schimb, x fiind numărul de echiv. g iniţial în soluţie şi y echiv. g intraţi în schimbător, s-a stabilit relaţia :

$$x = \frac{(1-a)^z}{1-T} \text{ în care } Z = \frac{n-1+x}{n+y}$$

n fiind numărul de extracţii succesive, respectiv numărul de straturi şi T fiind numărul total de echiv. g intraţi în schimbător după ce soluţia conţinînd 1 echiv. g a traversat n straturi.

Relaţia reprezintă o progresie geometrică în care x este suma termenilor care reprezintă valorile descrescătoare ale conţinuturilor de ioni schimbători ai soluţiei. Dacă se cunosc doi termeni ai progresiei, care se pot determina prin analiză, raportul lor ne arată raţia seriei. Deoarece primul termen este şi el cunoscut se poate face suma termenilor *(x)*, care este în legătură cu capacitatea de schimb, adică cu numărul ionilor mobili din schimbător.

Pe această cale se pot calcula coloanele de schimbători.

Modul de lucru şi rezultate experimentale

— S-a lucrat cu mai mulţi cationiţi (H^+) sulfocarbonici între care wofatit-ul german, cationitul sovietic şi cationitul romînesc R_1. Ei au fost utilizaţi în stare granulară cu diametrul = 0,43—1 mm, din care s-au format coloane în tuburi de sticlă cu diametrul = 1 cm şi înălţimea = 10 cm. Greutatea cărbunelui din aceste coloane a fost cîte 5 g. S-a folosit procedeul dinamic trecîndu-se prin coloana de cationit, regenerat prealabil cu soluţie 1,5% H_2SO_4, apa de Bucureşti. Aceasta a avut o duritate de 10°29 CaO sau 3,5 m-echiv./l, care a fost stabilită prin titrare.

În aparatura folosită s-a variat tensiunea de curent continuu şi alternativ, distanţa între electrozi (unul introdus în cărbune era fix, pe cînd celălalt mobil putînd fi deplasat în stratul de apă de deasupra). Prin coloană s-a trecut apa pentru dedurizat cu debitul dorit şi s-au măsurat volumele de apă dedurizată complet.

În toate încercările s-au determinat efectele, măsurate cu capacitatea de schimb *(C)* exprimată în ml apă dedurizată complet de 1 g cationit, sau cu numărul de m-echiv. cu care s-a dedurizat complet apa de către 1 g cationit.

Deoarece toţi sulfocarbonii încercaţi s-au comportat similar s-a menţionat în această lucrare un studiu mai complet asupra sulfocarbonului sovietic regenerat după fiecare încercare cu soluţie 1,5% acid sulfuric, adică a fost utilizat ca un cationit hidrogenic.

În tabela 1, respectiv fig. 1, s-a studiat efectul debitului asupra capacităţii de schimb a unui g cationit (H^+) fără tensiune şi sub un curent continuu de 6 V.

Tabela 1

EFECTUL DEBITULUI ASUPRA CAPACITĂȚII DE SCHIMB (C) A UNUI g CATIONIT (H^+) FĂRĂ TENSIUNI ȘI SUB 6 V (=)

Debit ml/min. g	Fără tensiune electrică			Curent continu (=)		
	Distanța între electrozi 40 cm			Tensiune 6 V. Distanța între electrozi 40 cm		
	Capacitatea de schimb			Capacitatea de schimb		
	ml	m-echiv.	scăderea, %	ml	m-echiv.	creșterea, %
	1 g sulfocarbon uscat			1 g sulfocarbon uscat		
1	320	1,120	—	360	1,260	12,5
1,5	270	0,945	15,62	330	1,155	22,2
2	170	0,595	46,88	250	0,875	47,0
4	120	0,420	63,00	190	0,665	58,3
5	0	0	100,00	—	—	—

Se constată că fără tensiune ca și cu tensiune capacitatea scade cu creșterea debitului asemenea unor curbe de titrare pH/cm³ acid

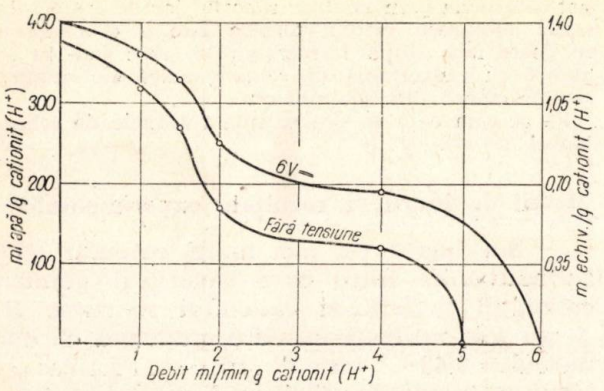


Fig. 1. Efectul debitului asupra capacității de schimb (C) a unui g cationit (H^+) fără tensiune și sub 6 V(=)

adăugați unui număr de cm³ de bază sau ca și în cazul oricărei titrări, de exemplu: p Ag/cm³ $AgNO_3$ de asemenea și cu curbele de titrare potențiometrică, de exemplu : cm³ acid adăugat.

Variația pH are această formă din cauză că pH este o variație logaritmică a (H^+) și din cauză că apa este și ea puțin disociată. Dacă apa n-ar fi deloc disociată ar exista o proporționalitate perfectă între cm³ de acid adăugați și variația (H^+), adică reprezentare liniară, iar pH/cm³ ar da o curbă logaritmică regulată. Cele două ramuri inversate apar din cauza suprapunerii variației logaritmice a pH și a (H^+) proveniți din disocierea apei care, deși cu valoare mică predomină în jurul punctului de echivalență și influențează pH prin produsul de solubilitate a apei.

Este cunoscut că și în cazul schimbului Ca^{2+}/H^+, mediul apos are efect asupra variației capacității de schimb. Acest efect poate fi evidențiat prin experiențe cu dizolvanți neelectroliți.

Din fig. 1 se constată că există o regiune în care debitul influențează prea puțin capacitatea de schimb și anume între 2—4 ml/min. g cationit. În mijlocul acestei regiuni la circa 3 ml se află un punct de inflexiune, similar cu punctul de echivalență din cazul titrării.

Asemenea puncte de inflexiune se constată și în curbele obținute de V. G. Austerweil [12] în interesantele sale experiențe *. Punctele acestor curbe reprezintă fracțiunile procentuale de Ca^{2+} rămase în stratele succesive ale unei coloane de schimbător saturată în prealabil cu Ca^{2+} și apoi eluată cu soluție K^+. Această soluție trebuie să conțină un număr mai mic de echivalent K^+ decît capacitatea de schimb a întregii coloane saturate cu Ca^{2+}. Pentru fiecare soluție eluant conținînd un anumit număr de echivalenți K^+ se obține cîte o curbă cu cîte un punct de inflexiune.

În general, un punct de inflexiune arată trecerea de la variația descrescătoare a unei funcțiuni la o variație crescătoare, datorită unui proces contradictoriu, pe care ne propunem să-l adîncim într-o lucrare viitoare pe baza unor noi date experimentale, deoarece acest proces ar explica în mare măsură mecanismul încă necunoscut al schimbului de ioni.

Se mai constată că cea mai mare capacitate de schimb este la debit nul adică în cazul schimbului static, ceea ce însă nu este avantajos pentru aplicație industrială. Capacitatea de schimb scade cu creșterea debitului de la o capacitate de circa 365 ml/g pentru debitul de 1 ml și în cazul examinat se anulează la 5 ml/min/g.

Acest debit limită are o semnificație deosebită în ce privește caracterizarea capacității de schimb, cît și pentru mecanismul schimbului respectiv al timpului de contact necesar între ionul de schimb din soluție și schimbător.

Din fig. 1 se vede că tensiunea de 6 V (=) nu schimbă calitativ procesul care are loc la variația debitului, căci curba păstrează aceeași variație ca și fără tensiune, dar cantitativ se constată o creștere a capacității de schimb chiar la un debit nul.

Cu cît debitul crește se mărește și decalajul între cele două curbe. Astfel cu 6 V (=) se poate obține o creștere a capacității de schimb de exemplu de circa 50% la debitul de 3 ml/min/g. Este de observat că deși cu cît debitul este mai mic capacitatea dinamică de schimb este mai mare, debitele prea mici necesită instalații cu volume mari, deci costisitoare. De aceea s-a considerat un debit mediu de 3 ml/min/g. La debitul de 1 ml corespunde un spor de circa 5%. De asemenea, se observă că debitul limită crește de la 5 la 6 ml/min/g. *Se poate conchide că aplicarea unei tensiuni micșorează efectul negativ asupra capacității de schimb a creșterii debitului.*

Efectul tensiunii (=) asupra capacității de schimb (fig. 2) arată o curbă inversă dar cu formă similară ca cea a efectului debitului. În acest caz debitul a fost ținut constant la 1 ml/min/g. Important este și faptul că schimbînd polii între ei, curba se deplasează puțin numai la tensiunile mai mari începînd cu 6 V (=) (3′—5′), deși coloana de cationit de 10 cm

*) Curbe similare a obținut N. A. Silov la repartiția concentrației de clor într-un strat cărbune.

lungime nu a fost aşezată la mijlocul distanţei între cei doi poli ; unul din poli fiind în cationit şi celălalt la 40 cm distanţă. Aceasta arată că efectul tensiunii nu este un efect electrolitic de electrod, ci efectul tensiunii însuşi care rămîne aproximativ aceeaşi fie că în cationit se află electrodul — sau cel +.

Şi în cazul efectului tensiunii (=) există o zonă între 2—6 V în care capacitatea aproape că nu creşte cu tensiunea.

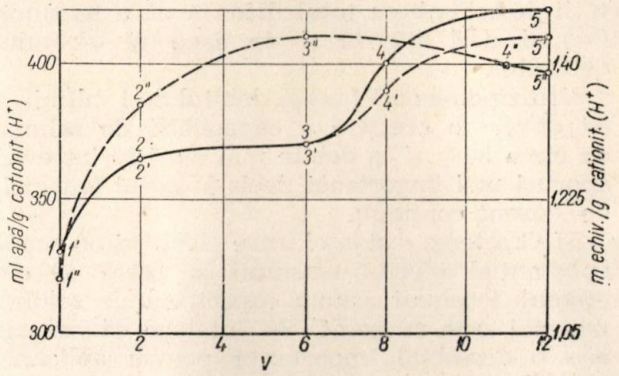


Fig. 2. Efectul tensiunii electrice asupra capacităţii de schimb (C) a unui g cationit (H^+) ; curba $1-5$ cu polul — în cationit (H^+) ; curba $1'-5'$ cu polul + în cationit (H^+) ; curba $1''-5''$ cu curent.

Diagrama arată că tensiunea de 12 V (=) poate aduce un spor dublu al capacităţii de schimb decît tensiunea de 6 V (=) adică pentru debitul de 1 ml sporul este circa 30%, iar pentru debitul de 3 ml sporul ar fi circa 100% faţă de capacităţile respective fără tensiune.

Forma curbelor care exprimă efectul tensiunii asupra capacităţii de schimb este invers simetrică cu forma curbelor efectului debitului, de aceea se poate considera că din punct de vedere calitativ cele două efecte sînt contrarii. Deci într-o oarecare măsură tensiunea poate compensa efectul debitului.

S-a încercat şi efectul unei tensiuni alternative păstrîndu-se ceilalţi parametri ca şi în cazul tensiunii de curent continuu. Forma curbei s-a schimbat, capacitatea atingînd valori mari chiar la tensiuni mici de circa 4 V (≃). Valoarea maximă este la 6 V (≃) şi anume 410 ml/g faţă de 317 ml/g fără tensiune ; aceasta la debitul de 1 ml/min/g, ceea ce înseamnă o creştere de circa 30%. La tensiuni mai mari curentul alternativ are un efect care scade lent, de exemplu la 12 V (≃) se obţine un spor de numai 25%. Curentul alternativ pare a fi însă deosebit de avantajos la debite mai mari cînd fără curent capacitatea scade la circa 110 ml/g.

În fig. 3, respectiv în tabela 3, se artă efectul distanţei între electrozi asupra capacităţii de schimb. Acest efect nu este aşa de mare cum ne-am aştepta întrucît micşorînd distanţa între electrozi de la 40 cm cît a fost în toate

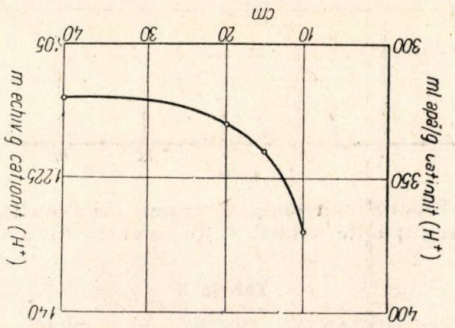


Fig. 3. Efectul distanţei între electroliţi asupra capacităţii de schimb (C) a unui g cationit (H^+) la 6 V (=).

încercările precedente la 20 cm, capacitatea nu a crescut decît cu 10 ml/g şi la 10 cm care a fost chiar lungimea coloanei de cationit, capacitatea a crescut în total cu 50 ml/g cationit. *Se constată că la o distanţă dintre electrozi mai mare de 40 cm efectul nu mai scade, fapt important pentru aplicarea practică la instalaţii existente.*

Tabela 2

EFECTUL TENSIUNII ELECTRICE ASUPRA CAPACITĂŢII DE SCHIMB A UNUI GRAM CATIONIT

Tensiune electrică	Curent continuu (=) Distanţa electrozi 40 cm. Debit 1 ml/min/g polul (—) în schimbătorul de ioni — Capacitatea de schimb			Tensiune electrică	Curent continuu (=) Distanţa electrozi 40 cm. Debit 1 ml/min/g polul (+) în schimbătorul de ioni (poli inversaţi) — Capacitatea de schimb			Tensiune electrică în volţi	Curent alternativ (≃) Distanţa electrozi 40 cm. Debit 1 ml/min/g polul (—) în schimbătorul de ioni — Capacitatea de schimb		
	ml	m-echiv.	creşterea, %		ml	m-echiv.	creşterea, %		ml	m-echiv.	creşterea %
0	330	1,155	—	0	330	1,155	—	0	320	1,120	—
2	365	1,277	10,60	2	365	1,277	10,60	2	385	1,347	20,3
6	370	1,295	12,1	6	370	1,295	12,1	6	410	1,435	28,1
8	400	1,400	21,20	8	390	1,365	17,9	11	400	1,400	25,0
12	420	1,470	27,2	12	410	1,435	24,2	16	390	1,265	21,9
16	410	1,435	24,2	16	390	1,365	17,9	18	390	1,265	21,9
20	410	1,435	24,2								
0	340	1,190	—								

Toate cifrele sînt cu referire la 1 g sulfocarbon uscat.

Concluzii

În lucrarea de faţă s-a studiat efectul tensiunii electrice asupra capacităţii de schimb a unor cationiţi în stare granulară de mărime

0,43—1 mm. Aceşti cationiţi de natură sulfocarbonică au fost încercaţi ca schimbători hidrogenici pentru dedurizarea apei de Bucureşti cu duritate de 10°29 CaO, adică 3,5 m-echiv./l.

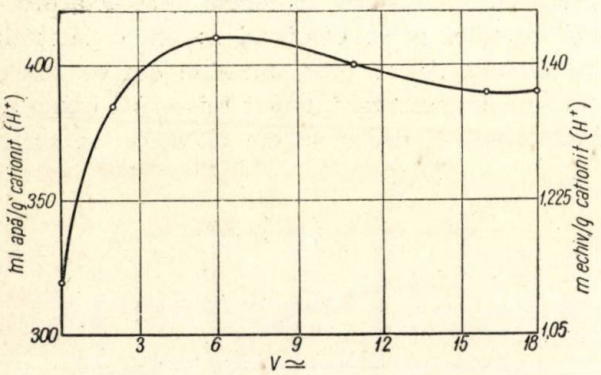


Fig. 4. Efectul tensiunii de curent alternativ asupra capacităţii de schimb (C) a unui cationit (H^+).

Tabela 3

EFECTUL DISTANŢEI DINTRE ELECTROZI ASUPRA CAPACITĂŢII DE SCHIMB A UNUI g CATIONIT LA 6 V (=)

Distanţa între electrozi, cm	Curent continuu (=)		
	Tensiunea 6 V. Debit 1 ml/min/g polul (−) în schimbătorul de ioni		
	Capacitatea de schimb		
	ml	m—echiv.	creşterea, %
	1 g sulfocarbon uscat		
40	320	1,120	—
20	330	1,155	3,1
15	340	1,190	6,2
10	370	1,270	15,6

Literatura nu a menţionat pînă acum un studiu al efectului curentului electric asupra schimbătorilor sub formă granulară în coloană. Se menţionează numai utilizarea curentului electric pentru electrodializa prin membrane de răşini schimbătoare în care procesul precum se ştie se limitează la mărirea mobilităţii ionice a ionului care părăseşte membrana.

S-au stabilit următoarele constatări de importanţă teoretică şi practică.

1) S-a arătat importanţa debitului în schimbul dinamic, fără şi cu aplicarea unui cîmp electric de 6 V (=) din care rezultă că se pot obţine măriri substanţiale ale capacităţii de schimb în funcţie de mărimea cîmpului 6—12 V şi de debit. Astfel cu 12 V (=) se pot obţine creşteri duble faţă de 6 V (=) şi anume la debitul de 1 ml/min/g se obţine 30% şi la debitul de 3 ml/min/g se obţine o creştere a capacităţii de schimb de circa 100%.

Tensiuni mai mari pînă la 20 V (=) nu sporesc capacitatea de schimb.

2) Se constată că efectul tensiunii asupra capacităţii este contrar cu cel al debitului, dar cu variaţie similară ; fiecare din efecte arată grafice asemănătoare cu graficele altor procese mai cunoscute, de exemplu : cu curbele de titrare (pH/cm^3) şi de titrare potenţiometrică (V/cm^3) sau curbele trasate de F. G. Austerweil, [12].

3) Schimbarea semnelor celor doi poli nu modifică practic efectul tensiunii (=) asupra capacităţii de schimb în intervalul cercetat.

4) Tensiunea de curent alternativ (≃) prezintă o curbă a efectului său asupra capacităţii de schimb cu totul diferită de a tensiunii (=) şi deci diferită şi de aspectul efectului debitului.

Utilizîndu-se 6 V (≃) la debitul de 1 ml/min/g se obţine o creştere a capacităţii de schimb de circa 30% şi la debite mai mari se întrevăd sporuri mai importante decît în cazul tensiunii de curent continuu.

5) Creşterea distanţei între electrozi nu scade substanţial efectul tensiunii şi peste 40 cm efectul tensiunii asupra capacităţii de schimb nu mai este micşorat. Se înţelege că aceasta are o deosebită importanţă pentru aplicarea cîmpului electric în coloanele de dimensiuni industriale.

În afară de importanţa industrială a acestor concluzii menite să aducă mari economii în ce priveşte echipamentul şi exploatarea instalaţiilor schimbătoare de ioni prin aplicarea unei tensiuni mici, este de relevat şi importanţa metodei pentru studiul mecanismului de schimb. Prezenta lucrare lasă să se întrevadă unele aspecte destul de curioase ale acestui mecanism necunoscut, dar pentru ca ele să poată fi cunoscute printr-o teorie verificată, este necesar să se completeze studiul şi cu alte date experimentale.

BIBLIOGRAFIE

1. Zarinski S. S., Him. prom. 2, 115, 1958.
2. Titov N. R., Him. nauko i prom. 1, 137, 1959.
3. Ionescu T., I. D. T. 30/219, 1957.
4. Trostfanscaia F. B. şi colab., Uspehi Him., *34*, 1, 1955.
5. Dima M. şi colab., Chim. Acad. R.P.R. Iaşi, 7, I, 31, 1956.
6. Donnan F. G., Chimia fizică aplicată, 1911.
7. Austerweil V. G., Génie chimique, sept. 1958.
8. Rothmund W., Kornfeld G., Chimie generală anorganică, 1922.
9. Donnan F. G., Z. physik. Chem., *168* A, 369, 1934.
10. Dickel G., Chemische Technik, *8*, 449, 1958.
11. Griessbach R., Adsorbţia de schimb în teorie şi practică, 144, 1957.
12. Austerweil V. G., Génie Chimique, aug. 1958.
13. Karapetiant M. H., Termodinamica Chimică, Ed. T., 1956.
14. Atanasiu A. I., Faksko G., Electrochimie, Ed. T., 221, 1958.
15. Erdey Grúz T., Schay G., Chimie fizică teoretică, Ed. T., II, 1958.

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNĂTĂȚIREA METODEI DE OBȚINERE A BAZEI DE ROȘU REZISTENT RL (5-NITRO-2-AMINO-TOLUEN)

Conf. ing. H. Sanielevici și șef lucrări ing. L. Floru

Baza de roșu rezistent RL (5-nitro-2-amino-toluen) face parte din produsele utilizate la coloranții de gheață sau de developare. Din punct de vedere al calităților tinctoriale ea se deosebește printr-o serie de indici de rezistență destul de ridicați ai coloranților obținuți prin cuplare cu diferiți naftoli și, în mod special, cu naftolul ASRL.

Diazotată și cuplată cu beta-naftol, această bază dă un pigment roșu cu calități deosebite.

5-nitro-2-amino-toluenul a fost preparat pentru prima dată de Beillstein și Kuhlberg prin nitrarea *o*-toluidinei acetilate și mai departe prin hidroliza grupei acetil.

În literatură s-au găsit date în legătură cu acilarea *o*-toluidinei, folosind ca agent de acilare acidul acetic, anhidrida acetică, acetamida, acidul tioacetic, acidul formic.

Randamentele în cazul folosirii acestor agenți de acilare sînt ridicate. Problema care se pune însă este nitrarea ulterioară a produsului acilat, care dă amestec de izomeri (3- și 5-nitro) dificil de separat.

Nitrarea *o*-toluidinei acilate cu acid formic nu este descrisă în literatură.

Întrucît obținerea 5-nitro-2-amino-toluenului pe linia acetilării *o*-toluidinei, a nitrării produsului format și hidroliza grupei acetil, nu prezintă un interes industrial, datorită randamentelor scăzute la nitrarea în produsul dorit (maximum 50% 5-nitro-2-acetamino-toluen), în literatură s-au găsit date și despre acilarea *o*-toluidinei cu *p*-toluen-sulfoclorură.

o-toluidina acilată cu *p*-toluen-sulfoclorură are marele avantaj că la nitrare dă produsul nitrat în para, fără izomeri.

Pentru acilare cu *p*-toluen-sulfoclorură se amestecă echimolecular *o*-toluidina și *p*-toluen-sulfoclorura în prezența a doi moli acetat de sodiu în soluție alcalină. Produsul se obține curat numai după recristalizare din acid acetic. Randamentul nu este însă bun.

Roverdin și Crèpieux propun două căi pentru acilare. În una din metode ei folosesc clorhidrat de *o*-toluidină și soluție eterică de *p*-toluen-sulfoclorură, care reacționează în prezența carbonatului de sodiu.

Cealaltă cale propusă de ei constă în adăugarea de *o*-toluidină peste *p*-toluen-sulfoclorură dizolvată în piridină.

Alte două căi sînt propuse de Ulmann și Gross. Prima cale folosește *o*-toluidină dizolvată în dietilamină, peste care se adaugă *p*-toluen-sulfoclorură. După încălzire, amestecul se precipită cu acid clorhidric. Se indică un randament aproape cantitativ.

În a doua rețetă ei înlocuiesc dietilamina cu o soluție de hidroxid de potasiu. Randamentele sînt de 88%.

Aceste metode au în general un caracter mai puțin industrial. Metode industriale însă cu indicații cu totul generale găsim în literatura de specialitate Vorontov și Parker [1, 2] unde se arată că acilarea se face în prezență de carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu, randamentul fiind de 94%.

Nitrarea *o*-toluidinei acilată cu *p*-toluen-sulfoclorură a fost studiată în literatură pe diferite căi. Astfel, după unele procedee nitrarea *o*-toluidinei acilate cu *p*-toluen-sulfoclorură se face cu amestec de acid azotic concentrat și acid acetic glacial, obținîndu-se amestecuri de izomeri. După alte procedee se arată că prin nitrarea la 60—70°C se formează produsul nitrat în poziția 5, iar la temperaturi mai ridicate, un amestec de produși nitrați.

Uneori [3] se recomandă încălzirea unui amestec de *o*-toluidină acilată cu *p*-toluen-sulfoclorură cu apă și acid azotic de 22,5 °Bé. Dacă se lucrează la temperatura de fierbere a amestecului reacția durează 6—8 ore. Numai după recristalizare din alcool, produsul se topește la 172°C. De asemenea, se arată că nitrarea se poate face și într-un solvent ca alcoolul metilic, etilic, acetonă, benzen.

În Venkataraman [4] se arată posibilitatea nitrării *o*-toluidinei acilate cu benzen-sulfoclorură în clorbenzen cu un acid azotic de 62%, la temperaturi de 40—50°C. Randamentul indicat este de 80%.

În literatura de specialitate [2] se arată obținerea 5-nitro-2-amino-toluenului pornind de la *o*-toluidină, care se acilează cu *p*-toluen-sulfoclorură în prezență de NaOH, obținîndu-se un randament de 94%. În același vas în care de la început s-a adăugat clorbenzen, se face recristalizarea, se separă stratul apos, iar produsul acilat dizolvat în clorbenzen se supune nitrării cu acid azotic concentrat (80%) la 50°C. Se separă apoi clorbenzenul prin antrenare cu vapori, iar produsul nitrat se supune hidrolizei. Randamentele celor două faze finale nu sînt indicate.

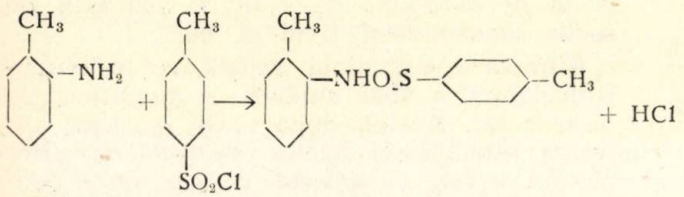
În general, mai toate sursele din literatură nu indică exact modul în care se face hidroliza. Astfel în metodele indicate se arată că hidroliza are loc cu acid sulfuric concentrat, fără a se arăta anumite condiții precise și randamente. Într-o altă lucrare [4] se arată că hidroliza se face cu H_2SO_4 95%, indicîndu-se și temperatura, precum și timpul de reacție.

Raportul reactanţilor precum şi randamentele obţinute nu sînt indicate.

În cercetările noastre s-a mers pe linia obţinerii 5-nitro-2-amino-toluenului din *o*-toluidină acilată cu *p*-toluen-sulfoclorură, nitrarea acil-derivatului, urmată de hidroliză, căutînd să stabilim condiţii optime atît ca randamente, cît şi ca posibilităţi de transpunere în industrie a procesului.

Partea experimentală

1. **Acilarea *o*-toluidinei cu *p*-toluen-sulfoclorură**



În prima serie de încercări de acilare s-a folosit reţeta dată de U l m a n, care este de altfel şi una dintre singurele reţete care pot fi folosite în industrie.

Se amestecă *o*-toluidina cu KOH şi se adaugă, în porţiuni, toluen-sulfoclorură. Randamentele obţinute sînt de ordinul 80—82%.

Înlocuind KOH cu NaOH randamentul obţinut nu a depăşit 82% faţă de teorie, punctul de topire de 108°C corespunzînd datelor din literatură.

Lucrînd cu un exces de 10% *p*-toluen-sulfoclorură s-a obţinut o îmbunătăţire a randamentului pînă la 84%.

Un randament superior (87%) s-a obţinut prin adăugarea treptată a toluidinei într-o soluţie slabă de NaOH, concomitent cu porţiuni mici de toluen-sulfoclorură, astfel încît mediul să se menţină constant slab alcalin.

În lucrarea lui V o r o n t o v [1] s-au găsit indicaţii generale de folosire a carbonatului de sodiu pentru neutralizarea masei. Folosindu-ne de aceste indicaţii, am întrebuinţat soluţii slabe de sodă, pe care le-am turnat concomitent cu toluen-sulfoclorura. Randamentele au fost de 96—99%.

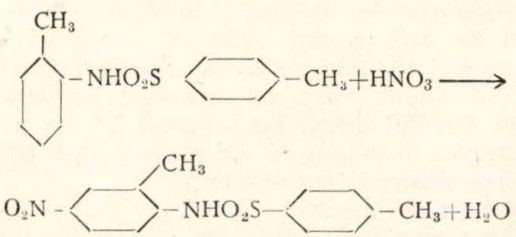
Deoarece s-a observat că la precipitarea masei cu HCl culoarea şi deci puritatea produsului sînt insuficiente, s-a dizolvat întreaga masă înainte de precipitare în soluţie de NaOH 33%, s-a filtrat, pe filtru rămînînd o serie de impurităţi ce provin de la toluen-sulfoclorură, iar filtratul s-a acidulat cu HCl 10% sub agitare pînă la reacţia acidă pe hîrtie de Congo.

În urma lucrărilor de laborator putem da următoarea reţetă definitivă pentru acilare:

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator şi termometru, se introduc 130 g *o*-toluidină (100%—1,21 moli) şi 400 cm³ apă. Sub agitare se adaugă treptat 280 g toluen-sulfoclorură (1,473 moli, aproximativ 15% exces datorită impurităţilor) concomitent cu o soluţie de 78 g Na_2CO_3 (0,78 moli) dizolvat în 400 cm³ apă, în aşa fel încît mediul masei să fie constant slab alcalin.

Operaţia de turnare durează aproximativ 30 min, timp în care masa se încălzeşte la 30—35°C. Se agită încă o oră la 65—70°C, urmărind ca mediul să fie slab bazic, apoi se adaugă 120 cm³ NaOH 33%. Se mai încălzeşte pînă la 75—80° C pînă la dizolvarea completă. Se filtrează fierbinte pe filtru Bühner. Pe filtru rămîn cîteva impurităţi datorită toluen-sulfoclorurii, iar filtratul se acidulează cu HCl 10—15%, tot sub agitare, pînă cînd precipită întregul produs (mediul trebuie să fie acid la reacţia hîrtiei de Congo). Se răceşte masa şi se filtrează. Produsul uscat în etuvă la 60—70° C, se topeşte la 107—108° C şi este cristalin de culoare alb-cenuşie. Randamentul este de 315 g, adică 99%.

2. **Nitrarea *o*-toluidinei-acilate cu *p*-toluen-sulfoclorură şi hidroliza nitroderivatului obţinut**



La baza lucrărilor de laborator care au avut ca scop nitrarea produsului acilat al *o*-toluidinei cu *p*-toluen-sulfoclorură, au stat trei lucrări din literatura de specialitate.

Prima lucrare [3] propune ca nitrarea să se facă în mediu apos, cu acid azotic diluat 22,5° Bé, pe baie de apă (fără a se indica temperatura). Durata reacţiei este de 6—8 ore, în funcţie de temperatura aleasă. După recristalizare din alcool se obţin cristale gălbui cu p.t. = 172°C.

Nitrarea în mediu apos nu a dat rezultate bune. S-a nitrat cu HNO_3 de 10, 50, 60%, timpul de reacţie variind de la 2 la 8 ore şi chiar 10 ore. Temperatura a fost şi ea variată începînd de la 60°C pînă la fierbere.

De fiecare dată, după adăugarea acidului, masa se transformă la cald într-o pastă care, la rece devine un bloc de culoare cărămizie, sfărîmîndu-se cîteodată prin intensificarea agitării. Produsul filtrat, spălat şi uscat are un punct de topire ce variază de la 162—165°C, cu o perioadă de înmuiere de 10°. Se constată astfel că produsul nu este omogen. Numai după două sau chiar trei recristalizări din alcool, produsul devine pur, avînd un punct de topire de 172°C.

Hidroliza care s-a făcut cu H_2SO_4 concentrat nu ne-a dat — după cum era de aşteptat —

rezultate satisfăcătoare, randamentul în amina liberă fiind sub 80%, punctul de topire fiind de 122—124°C, ceea ce demonstrează o dată în plus că produsul nitrat este impur.

O altă lucrare [3] propune ca nitrarea să se facă în alcool etilic, metilic, acetonă sau benzen, la fierberea cu HNO_3 de 22,5° Bé, timp de 12 ore.

În încercările făcute, s-a folosit alcool etilic ca mediu de reacție.

Și de data aceasta, rezultatele nu au fost satisfăcătoare. Produsul obținut după nitrare este alb-gălbui, însă are punct de topire 162—164°C, ceea ce indică existența unor impurități sau izomeri. După recristalizări din alcool, se obține un produs cu p.t. 172°C, însă randamentul se micșorează mult.

Hidroliza produsului brut a dat o bază liberă, cu un procent mare de impurități, punctul de topire nedepășind 115—120°C.

S-au încercat o serie de variante la nitrare, schimbînd o serie de parametri. S-a făcut nitrarea cu HNO_3 mai concentrat, ajungînd pînă la 62%, precum și cu acid de 10%; s-a mărit și s-a micșorat timpul de reacție peste și sub 12 ore, s-a mărit cantitatea de solvent (alcool). Rezultatele obținute nu au fost satisfăcătoare nici ca randament, nici ca produs.

O lucrare [2] ce datează din 1949 propune ca obținerea bazei să se facă în felul următor: se ia o soluție de *o*-toluidină 170,5 părți în 675 părți clorbenzen, la care se adaugă 304 părți *p*-toluen-sulfoclorură. Cînd reacția de acilare s-a terminat (după cîteva ore), amestecul se neutralizează cu HCl, încălzindu-se la 50°C. Cînd produsul acilat devine solubil în clorbenzen se separă de apă și se continuă nitrarea cu HNO_3 80%, 147,6 părți, timp de ½ oră la 50°C. Se mai adaugă un emulgator (esterul dioctilic al acidului sulfonsuccinic), precum și o parte $NaNO_2$ pentru inițierea reacției.

După nitrare, amestecul se răcește la 15°C și se filtrează, spălîndu-se urmele de acid cu apă rece.

Pentru obținerea bazei libere, se antrenează masa cu vapori de apă, pentru a separa clorbenzenul. Suspensia apoasă din balonul de distilare se tratează cu H_2SO_4 timp de o oră, iar baza se precipită cu alcalii.

De remarcat că nu se indică nici randamente și nici modul de hidroliză (concentrația H_2SO_4, randamentul pe faze sau total etc.).

Deoarece prima fază a procesului era stabilită, în sensul că produsul obținut era bun calitativ, iar randamentele aproape cantitative, s-a verificat din acest patent numai faptul că nitrarea se face în mediu de clorbenzen și cu HNO_3 concentrat.

Rezultatele bune de nitrare pe această cale au permis să se facă o serie de variații, pentru a determina condițiile cele mai bune în care se poate desfășura procesul. De remarcat că în lucrările noastre am renunțat la antrenarea cu vapori a întregii mase de nitrare, deoarece în încercările pe care le-am făcut am observat că după antrenarea clorbenzenului, suspensia care a rămas în blazul de antrenare conține substanță rezinificată, care impurifică produsul. S-a renunțat deci la o mărire a randamentului cu 1—2%, în schimbul unui produs mai pur.

Variantele încercate au avut ca scop determinarea influenței emulgatorului, a nitritului de sodiu a cantității de solvent și a concentrației acidului. Rezultatele obținute se pot da sub forma unor tabele.

Tabela 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI HNO_3 ASUPRA PROCESULUI DE NITRARE. TEMPERATURA 45–50°C

Nr. crt.	o-toluidină acilată, g	Clorbenzen, cm³	Concentrația HNO_3, %	Cantitatea de HNO_3 g	Emulgator, g	$NaNO_2$ g	Randament g	Randament %	p. t. °C	Observații
1	39,1	61	50	23,7	0,1	0,1	39,5	86	172	
2	39,1	61	66,4	17,8	0,1	0,1	39	85	172	Ambalarea este mai favorizată.
3	39,1	61	94	12,6	0,1	0,1	38,5	84	172	
4	39,1	61	80	14,8	0,1	0,1	40	87,3	172	

Tabela 2

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE SOLVENT ASUPRA PROCESULUI DE NITRARE. TEMPERATURA 45—50°C

Nr. crt.	o-toluidină acilată. g	Clorbenzen, cm³	Concentrația HNO_3, %	Cantitatea de HNO_3, g	Emulgator, g	$NaNO_2$, g	Randament g	Randament %	p. t. °C	Observații
1	39,1	30	80	14,8	0,1	0,1	39	85	172	Masa este greu de scos din balon și agitarea dificilă.
2	39,1	40	80	14,8	0,1	0,1	39	85	172	
3	39,1	61	80	14,8	0,1	0,1	40—41	87,3—89	172	
4	39,1	90	80	14,8	0,1	0,1	36	78	172	Rămîne mult în solvent. Posibilitate de ambalare mai mică.

Tabela 3

HIDROLIZA NITRODERIVATULUI

Nr. crt.	Nitroderivat, g	H_2SO_4 95%, g	Raportul H_2SO_4 / nitroderivat	Adaos de apă, g	Temperatura, °C	Randament g	Randament %	p. t. °C	Observaţii
1	40	10	2,5	10	80	18	91	130	La sfîrşit cu apă precipită parte din bază. Se continuă cu sodă.
2	40	100	2,5	—	80	18	91	130	Culoare mai închisă, cu apă precipită parţial, s-a adăugat mai departe sodă.
3	40	100	2,5	10	60	19,5	98	131	Culoare foarte frumoasă. Cu apă precipită baza, apoi cu sodă.
4	40	60	1,5	—	60	17	86	125	Culoare închisă ; cu apă precipită.
5	20	30	1,5	3	60	9,5	95	130	Culoare frumoasă ; cu apă precipită.
6	20	30	1,5	—	80	8	80	128	Culoare închisă ; cu apă precipită.
7	20	30	1,5	3	80	9,5	95	131	Culoare puţin închisă, nu precipită cu apă.
8	40	200	5	20	60	19,5	98	131	Galben-verzui foarte frumos, nu precipită cu apă.
9	40	200	5	20	80	19,5	98	131	Galben-verzui foarte frumos, cu apă nu precipită.
10	20	100	5	—	80	8,5	86	130	Galben-verzui, cam închis.

Din tabela 1 rezultă că randamentele sînt destul de apropiate, cel mai bun obţinîndu-se cu acid azotic de 80%.

S-au făcut încercări de nitrare cu HNO_3 80% fără emulgator şi în prezenţă de $NaNO_2$, fără $NaNO_2$ şi în prezenţă de emulgator; de asemenea fără $NaNO_2$ şi fără emulgator.

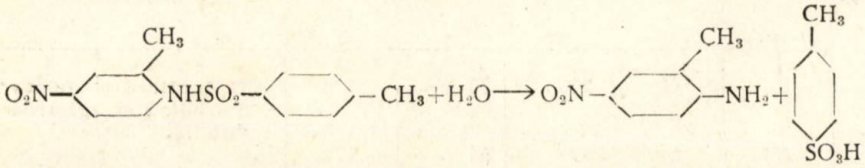
Randamentele şi calitatea produsului sînt aceleaşi, însă trebuie remarcat că în lipsa $NaNO_2$, reacţia are o tendinţă de ambalare mai pronunţată, datorită lipsei iniţiatorului.

Pentru nitrarea *o*-toluidinei acilate cu *p*-toulen-sulfoclorură se poate propune următoarea metodă :

Se introduc 39,1 g (0,15 moli) *o*-toluidină acilată sub formă de pulbere în 60 cm^3 clorbenzen şi 0,1 g $NaNO_2$. Se începe agitarea, iar balonul se încălzeşte pe baie de apă pînă la 45—47°C. În momentul în care temperatura a ajuns la 45—47°C se începe picurarea acidului azotic 80% — 14,8 g (0,19 moli) care durează 30—60 min. Temperatura nu trebuie să crească peste 50°C. După terminarea adăugării acidului azotic, se mai menţine la 50°C încă 30 min, apoi se răceşte la 10—15°C, se filtrează masa pe filtru Bühner, se tasează bine şi se spală cu apă pînă la dispariţia acidităţii în apele de spălare şi a mirosului de clorbenzen din precipitat. Se usucă la 90—100°C şi se mojarează. Randament 40—45 g (87,3—90%) ; p.t. 172°C.

Filtratul se neutralizează cu sodă şi se trece la antrenare cu vapori, de unde se recuperează pînă la 90—95% clorbenzen curat.

3. **Hidroliza nitroderivatului**



După cum s-a arătat anterior, nu am avut indicaţii precise despre modul în care se face hidroliza, lucrarea respectivă indicînd numai că se face cu acid sulfuric. De asemenea, se arată că hidroliza produsului nitrat (acetilat însă cu benzen-sulfoclorură) se face în acid sulfuric concentrat (95%) şi la 80°C.

Încercările de a hidroliza produsul cu acid clorhidric concentrat nu au dat rezultate.

În principiu, hidroliza are loc în felul următor : peste acidul sulfuric se adaugă, sub agitare, produsul de hidrolizat, se încălzeşte timp de o oră masa, se răceşte, se diluează cu apă, în unele cazuri se filtrează pentru a scăpa de puţinele impurităţi, iar în altele se neutralizează direct cu sodă, sub agitare, cînd precipită amina liberă.

Pentru a stabili exact condiţiile de hidroliză s-au făcut o serie de variaţii ale raportului reactanţilor, precum şi ale temperaturii. De asemenea, observîndu-se că hidroliza în acid sulfuric de 95% nu decurge prea bine, în timpul reacţiei (după ce amestecul a ajuns la 40—50°C) s-a adăugat apă prin picurare, pentru a micşora cu cîteva procente concentraţia acidului. S-a observat că dacă apa este adăugată de la început în acid (adică dacă se lucrează cu un acid mai diluat), reacţia nu decurge cu randamente satisfăcătoare.

Un alt fapt interesant este următorul : în unele cazuri (cînd hidroliza se face cu un raport mic între acidul luat şi produsul de hidrolizat) după terminarea reacţiei, cînd se diluează masa, precipită direct amina (parţial), restul aminei precipitînd cu sodă.

Din încercările făcute se poate trage următoarea concluzie : cînd raportul dintre H_2SO_4 şi produsul de hidrolizat este mare [5] în momentul diluării cu apă, la sfîrşit mediul este atît de acid încît nu permite precipitarea bazei libere direct. În acest caz, masa se poate filtra de eventualele impurităţi, iar la precipitarea cu sodă se obţine un produs pur şi de culoare galben-verzui deschis. Adăugarea de mici cantităţi de apă în timpul

procesului favorizează reacția. Temperatura este preferabil să fie de 60°C.

Raporturile mici (1,5) nu dau un produs cu calități prea bune. În schimb, raporturile medii (2,5) cu toate că la diluarea finală cu apă permit precipitarea unei părți din baza liberă, pot continua neutralizarea cu sodă, produsul final avînd calități bune.

Ca rețetă definitivă pentru hidroliza 5-nitro-o-toluidinei acilate cu p-toluen-sulfoclorură se poate propune următoarea: se introduc în balon 100 g H_2SO_4 (95%) —54 cm^3, se agită și se adaugă treptat, în timp de 10 min, 40 g produs de hidrolizat. Se încălzește și în jurul temperaturii 40—50°C, după ce tot produsul s-a solubilizat, se adaugă foarte atent, prin picurare, 10 cm^3 apă, în așa fel încît temperatura să nu depășească 60—65°C. Se continuă agitarea o oră la această temperatură, după care se răcește masa la 20—30°C și se toarnă într-un pahar Berzelius, în care în prealabil se găseau 800—1 000 cm^3 apă. Se agită mecanic masa. Partea din baza liberă va precipita. Se toarnă cu atenție sodă calcinată pînă ce masa devine slab bazică, pe hîrtie galben briliant. Se răcește la 15—20°C, se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea sodei în exces, se tasează și se usucă în etuvă la 60—80°C. Se obține o pulbere galben-verzuie cu punct de topire 130—131°C. Randament 19,5 g (98%).

Analiza de puritate făcută (diazotarea grupei amino) a dat o puritate a aminei de 98%.

Concluzii

1. În urma încercărilor s-au stabilit condițiile optime pentru obținerea 5-nitro-2-amino-toluenului din o-toluidină, prin acilare cu p-toluen-sulfoclorură, nitrare și hidroliza produsului obținut.

2. Randamentele pe cele trei faze: 99%, 87% și 98%, precum și simplitatea procesului, permit aplicarea lui industrială.

BIBLIOGRAFIE

1. Voronțov I. I.: Curs de tehnologie a intermediarilor, p. 361, Ed. rusă, Moscova, 1955.
2. Parker R.: P.S.U.A., *2*, 459 002,ian., 1949.
3. Friedländer: Vol. *VIII*, 104—109, 1905—1907. Pat. german 157 859; 163 516.
4. Venkataraman K., The Chemistry of Syntethic dyes, V. I, p. 131, ed. rusă, 1956, Leningrad.

REVERSIBILITATEA PRIN REESTERIFICARE A GELURILOR DE ALCHIDALI MODIFICAȚI CU ACIZI GRAȘI

Ing. A. Grigorescu

Alchidalii modificați cu acizi grași sînt produși de policondensare a glicerinei cu anhidrida ftalică, în a căror componență intră legat chimic și un agent de modificare (acidul gras), care le conferă anumite însușiri prețioase, neîntîlnite la alchidalii puri. Reacția de formare a acestor rășini poate merge pînă la faza insolubilă și infuzibilă, dar este oprită în cursul fabricării la faza solubilă și fuzibilă.

Oprirea reacției într-un anumit stadiu de condensare, convenabil pentru prelucrarea ulterioară în soluție, dar convenabil și pentru însușirile proprii ale rășinii, este un moment foarte important în fabricarea acestor produși. În anumite situații, factorii care concurează la realizarea unor structuri lineare, puțin ramificate, pot fi uneori deranjați sau nerealizați. În acest caz se produce avansarea reacției chiar în timpul fabricației, la o fază insolubilă și infuzibilă numită gel. Această fază este posibilă în cursul fabricației, dacă se ține seamă că se lucrează cu sisteme de funcționalitate ridicată, iar agentul de modificare este un acid gras nesaturat, susceptibil de polimerizare. În cazul alchidalilor puri există cu atît mai mult posibilitatea gelificării, deoarece tipul reacției este 2 : 3 (acid bibazic : glicerină).

Problema stăpînirii fabricației se reduce deci în a crea astfel de condiții încît legarea reactanților să se facă în direcția macromoleculelor lineare și de a opri reacția înainte de trecerea reactanților către structura tridimensională, care aduce cu sine insolubilitatea și deci imposibilitatea de a prelucra mai departe rășina obținută. În practica fabricației se cunosc însă cazuri cînd un alchidal modificat trece peste limita la care este solubil și se transformă într-o masă cauciucoasă care din punct de vedere practic nu se mai poate folosi.

După Kienle și Van der Meulen, gelificarea are loc cînd reacția între glicerină și anhidridă ftalică în proporții molare (gliptal pur) este atît de înaintată încît predomină tetramerii în proporție de 30%.

După Brasseur și Champetier gelificarea se explică prin formarea în masă a unei cantități suficiente de macromolecule tridimensionale care cuprind și reține reactanți încă necondensați.

În literatură se mai arată că încorporarea în alchidali a uleiurilor vegetale suflate sau a uleiurilor polimerizate permite o uscare extrem de rapidă a filmului, însă utilizarea lor necesită o supraveghere foarte atentă a condensării, avînd în vedere posibilitățile de gelificare care pot surveni.

Din punct de vedere chimic deci, un asemenea produs (gel) este o structură tridimensională, în care reacția a avansat pînă la un anumit grad, unde din motive sterice s-a oprit. Este probabil că într-o structură de gel există relativ puține punți între catenele lineare, dar suficiente ca atît la rece cît și la cald să dea caracterul de gel. În condițiile gelificării un asemenea produs prezintă „vîrfuri" de maximă oxidare, dacă a venit în contact cu aerul, adevărate carbonizări, care pot duce la autoaprinderea întregei mase gelificate, prin acumularea unei cantități mari de căldură, ce provine din exotermicitatea reacției care avansează, în spații reduse, fără posibilitatea

schimbului de căldură. De aceea, gelificarea odată produsă, trebuie evitat contactul cu aerul iar produsul răcit forțat.

În literatură nu am întîlnit o tratare a problemei reversibilității gelurilor la alchidalii modificați cu acizi grași.

În lucrarea de față ne propunem să arătăm atît teoretic cît și practic cum se poate realiza readucerea gelurilor la structura lineară, adică tocmai ruperea acelor punți relativ puține între catenele lineare. Practic, aceasta înseamnă că rășina devine solubilă în solvenții uzuali și deci utilizabilă.

Cauzele care duc la un asemenea produs pot fi multiple și nu vor fi analizate aici, ci numai enumerate :

— încălziri prelungite sau temperaturi depășite ;
— raporturi nejuste ale reactanților ;
— anhidridă ftalică necorespunzătoare calitativ ;
— faza formării monogliceridei necorespunzător condusă (formarea poliglicerinelor și a dimonogliceridelor).

Gelificările sînt posibile la alchidalii cu ulei puțin, cu cantități medii de ulei, dar nu sînt excluse la tipurile cu ulei mult sau grase.

Trebuie menționat că posibilitatea de gelificare mai depinde și de nesaturarea componentei grase. La același procent de ester ftalic și la același regim de fierbere, viscozitatea crește mai repede la acizii grași mai nesaturați. Dubla legătură conjugată (ricin deshidratat, Tung) este responsabila acestei comportări prin reacția de polimerizare a rășinii glicero-ftalice modificată.

Produsul se prezintă ca o masă cauciucoasă, tare la rece, elastică la temperatura normală, conținînd anhidridă ftalică rezultată din descompunerea alchidalului modificat. El este insolubil în solvenții organici alifatici, aromatici, esteri, cetone etc., în care prezintă doar un fenomen de îmbibare.

Posibilitatea reversibilității unui gel apare teoretic din considerația că reacția de policondensare este o reacție echilibru care poate fi deplasată într-un sens sau altul, variind raporturile reactanților.

Astfel, la raportul molar echivalent al reactanților reacția avansează către greutăți moleculare mari, deci către faza insolubilă și infuzibilă a rășinii, iar la excesul unuia din ei catenele sau rețelele formate trebuie să se scindeze cu formare de produse avînd greutăți moleculare mai mici.

Corșac arată că reacția de policondensare este complexă : pe lîngă reacția principală de echilibru apar reacții de rupere, de schimb și de sinteză.

În experiențele efectuate de noi cu rășini alchidice modificate cu acizi grași, s-a constatat că una din componente luată în exces, poate duce la reacția de rupere și redizolvare a gelului. Componenta în exces poate conține grupa — OH sau grupa — COOH. În ambele cazuri este vorba de o reesterificare tipică și anume :

a) În cazul excesului de glicerină se produce alcooliza sau gliceroliza legăturii esterice la nivelul carboxilului ftalic avînd ca rezultat scăderea greutății moleculare și implicit dizolvarea gelului în glicerină. Metoda nu este nici comodă, nici elegantă, deoarece grupele OH în exces cer o cantitate corespunzătoare de acizi grași și anhidridă ftalică.

b) În cazul excesului de componentă acidă, aceasta a fost aleasă sub formă de acizi grași și nu sub formă de anhidridă ftalică. Reacția probabilă care se produce este o acidoliză, la nivelul aceleiași legături ftalesterice, grupa OH desfăcută și legată de acidul gras, rămîne blocată și nu duce la structura tridimensională. De aceea, rezultatul final al unei asemenea reacții este dizolvarea gelului în acizii grași.

c) O a treia posibilitate, adoptată din motive tehnologice, constă în întrebuințarea monogliceridelor drept agent de alcooliză.

Reacția de rupere se prezintă probabil astfel :

În toate cele trei cazuri se constată că masa gelificată cedează între 190—220°C și se obține un produs omogen cu care se poate lucra mai departe, fie pentru obținerea unui alchidal de aceeași natură cu cel gelificat, fie mai bogat în ulei ceea ce este recomandabil. Prelucrarea se face în mod obișnuit adăugînd reactanții arătați și continuînd fierberea.

Pentru reesterificarea gelului, practica arată că sînt suficiente cantități de agenți de reesterificare de 50% față de gel cînd este vorba de monogliceride și cantități mult mai mici cînd este vorba de glicerină (circa 10%). Aceste valori sînt dictate de considerații fizice, (înglobarea masei de gel în agentul de reesterificare). Din punct de vedere chimic ar fi suficiente cantități mult mai mici.

Materialul gelificat cu care s-a lucrat a fost o rășină alchidică cu 48% acizi grași și 52% ester ftalic, denumită în fabricația curentă Romalkyd I. 50 și o rășină alchidică cu 60% acizi grași și 40% ester ftalic, denumită în fabricația curentă Romalkyd RD. 65.

Cauza gelificării, în cazul în speță, la Romalkyd I. 50 a fost depășirea temperaturii de reacție, neobservată la timp sau o supraîncălzire locală, la fundul cazanului, ceea ce este același lucru.

În cazul Romalkydului RD. 65, cauza gelificării a fost menținerea rășinii un timp prea îndelungat la temperatura de polimerizare a uleiului de ricin deshidratat.

Asupra caracterului de gelificare prin policondensare sau gelificare prin polimerizare, discuția rămîne deschisă. Totuși, sîntem îndreptățiți, cunoscînd felul agentului gras de modificare, să credem că în cazul Romalkydului I. 50, a predominat policondensarea, pe cînd în cazul Romalkydului RD. 65 a predominat polimerizarea.

Întrebarea dacă rășina gelificată prin polimerizare, poate fi redizolvată prin reesterificare nu este lipsită de importanță. Probele practice confirmă o astfel de posibilitate.

În concluzie, o rășină alchidică modificată cu acizi grași, ajunsă într-un anumit stadiu de gelificare, poate fi făcută reversibilă și adusă în stare de întrebuințare prin reacții de reesterificare fie de alcooliză, fie de acidoliză. Moleculele cele mai expuse reesterificării sînt moleculele cu catenele cele mai lungi. Produșii de reesterificare sînt omogeni din punct de vedere structural.

Partea experimentală

Probele au fost făcute cu două tipuri de rășini alchidice gelificate, și anume cu : Romalkyd I. 50 (48% acizi grași/in) și Romalkyd Rd. 65 (cu 60% ulei de ricin deshidratat).

Pentru Romalkyd I. 50 s-a lucrat cu agenți acizi sub formă de acizi grași și cu agenți cu funcții — OH sub formă de monogliceride. Pentru Romalkyd RD. 65 s-a lucrat cu monogliceride uleiului de in și cu monogliceride uleiului de ricin deshidratat.

Rețetele de laborator au fost reproduse. Pentru probele industriale s-a lucrat cu monogliceridă tehnică ca agent de reesterificare, fiind cel mai ușor accesibil și pentru motive tehnologice.

S-au urmărit în timp mai multe caracteristici ale lacurilor obținute.

I. Cu Romalkyd I. 50

Proba A. S-a întrebuințat ca agent de reesterificare monoglicerida uleiului de in și s-a obținut o rășină cu circa 65% acizi grași.

Proba B. S-a folosit ca agent de reesterificare acizi graşi şi s-a obţinut o răşină cu 62—63% acizi graşi.

	Proba A	Proba B
Romalkyd I. 50 gelificat	20,000	400
Monoglicerida (tehnică) de ulei de in	12,000	
Ulei de in	7,600	133
Anhidridă ftalică	2,750	54
Glicerină 94%	0,250	58
Acizi graşi din ulei de in	—	200
	42,600	865

Prepararea lacurilor (identică pentru ambele probe)

Romalkyd redizolvat	40
White-spirit	38,80
Acid benzoic	0,80
Oleat de cobalt (2,5% Co)	0,40
Oleat de Pb şi Mn (12% Pb şi 0,5% Mn)	0,80
	80,80

Modul de lucru

— Agentul de reesterificare a fost încălzit împreună cu Romalkydul gelificat la 200—220°C timp de o oră pînă la omogenizare.

— S-a adăugat uleiul de in şi s-a menţinut încă 30 min la 220°C cînd proba pe sticlă este limpede şi omogenă.

— La 180°C s-a introdus anhidrida ftalică.

— S-a urcat temperatura la 220°C şi s-a adăugat glicerina în patru porţii.

— Urcarea temperaturii la 240°C şi menţinerea la această temperatură pînă cînd indicele de aciditate a fost corespunzător.

— Urcarea în final la 260°C.

— Răcirea la 170°C şi diluarea răşinii după reţeta de mai sus.

Caracteristici tehnice

Răşina: masă omogenă, filantă, fără impurităţi, solubilă în white-spirit 1 : 1 în orice proporţie.

Indicele de aciditate: Proba A. 6 mg KOH/g.
Proba B. 6,3 mg KOH/g.

Lacul. Lichid limpede galben-brun.

Timp de uscare: 24 ore.

Rezistenţa la apă după 24 ore de imersare: slabă mătuire şi albire a peliculei.

Proba B. Agentul de reesterificare este monoglicerida tehnică a uleiului de ricin deshidratat.

	Proba A	Proba B
Romalkyd RD. 65 gelificat	400	40
Monoglicerida uleiului de in	420	—
Monoglicerida uleiului de ricin deshidratat	—	25
Anhidrida ftalică	300	11
Glicerina de 94%	70	1
Ulei de ricin deshidratat	—	10
	1 190	87

Prepararea lacurilor

	Proba A	Proba B
	1 100	80
White-spirit	804	64,30
Terebentină	44	17,25
Toluen	120	—
Butanol	30	—
Oleat de cobalt (2,5% Co)	19	1,20
Rezinat de cobalt-plumb (0,4% Co şi 2,1% Pb)	52	4,70
	2 171	167,45

Modul de lucru

— Încălzirea gelului cu cantitatea totală de monogliceridă la 200—220°C timp de 34—45 min pînă la dizolvarea gelului.

— Introducerea suplimentului de ulei de ricin deshidratat (de 5—6 Poise).

— Introducerea la 180°C a anhidridei ftalice.

— Urcarea temperaturii de la 180°C la 220°C într-o oră şi adăugarea în acest timp a glicerinei în 3—4 porţii.

— Urcarea la 240°C şi menţinerea temperaturii pînă la scăderea acidităţii sub 25 mg KOH/g.

— Urcarea în final la 250°C.

— Răcirea la 170°C şi diluarea răşinii după reţetele de mai sus.

Notă: Monoglicerida uleiului de ricin deshidratat s-a fabricat din ulei de ricin deshidratat de 5—6 Poise şi 25% glicerină de 94% pînă la completa solubilizare a produsului de reacţie în alcool etilic de 95% la 20 C (1 : 15 şi 1 : ∞).

Tabela 1

VARIAŢIA CARACTERISTICILOR PRINCIPALE ÎN TIMP

Determinări după		1 zi	10 zile	20 zile	30 zile	60 zile	90 zile	150 zile	300 zile
Viscozitatea la 20°C cupa Ford 5	Proba *A*	18	17	22	18	18	17	18	18
	Proba *B*	24	26	28	29	26	28	27	27
Stabilitatea în soluţie (A şi B)		bună	bună	bună	bună	bună	bună	bună	bună
Uscarea în ore (A şi B)		24	24	24	24	24	24	24	24

S-au fabricat după acest procedeu două şarje a 200 kg răşină.

Caracteristici tehnice

Răşina: masă vîscoasă, omogenă, filantă, fără impurităţi solubilă în white-spirit 1 : 1 în orice proporţie.

Indice de aciditate:
Proba A. 31 mg KOH/g.
Proba B. 9 mg KOH/g.

Lacul. Lichid limpede galben-brun.

Timp de uscare: 24 ore.

Rezistenţa la apă după 24 ore de imersare: slabă albire şi mătuire a peliculei.

II. **Cu Romalkyd RD. 65**

Proba A. Agentul de reesterificare este monoglicerida tehnică a uleiului de in.

Concluzii

— Gelurile de răşini alchidice pot fi făcute reversibile prin reesterificare.

Tabela 2

VARIAȚIA CARACTERISTICILOR ÎN TIMP

Determinări după		1 zi	10 zile	22 zile	30 zile	60 zile	90 zile	150 zile
Viscozitatea la 20°C cupa Ford 5	Proba *A*	33	34	33	34	32	32	34
	Proba B	50	50	52	53	62	65	64
Stabilitatea în soluție (A și B)		bună	bună	bună	bună	bună	bună	bună
Uscarea în ore (A și B)		24	24	24	24	24	24	24

— Agentul de reesterificare poate fi un acid sau un alcool sub formă de monogliceridă.

— Produsele își menținîn timp viscozitatea, stabilitatea în soluție și capacitatea de uscare.

— Metoda redă în folosire un material, care altfel constituia un rebut.

BIBLIOGRAFIE

1. Corșac V. V., Legile fundamentale ale policondensării. Anale Chimie 3, 1952.
2. Wagner H., I. F. Lehmanns Verlag, München-Berlin, 1941.
3. Mleziva I. și alții, Despre formarea rășinilor alchidice modificate cu acizi grași din uleiuri sicative, Plaste und Kautschuk, 1954 nr. 5, 275—277.
4. Skolman E. F. și alții, Contribuții la mecanismul alcoolizei uleiurilor vegetale, Jurnal Prikladnoi Himii, vol. *XXVIII*, nr. 11, 1 190—1 198.
5. Bourry I., Rășini alchidice — poliesteri, Paris-Dunod, 1952.
6. Scheiber J., Chemie und Technologie der küstlichen Harze, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. m.b.H. Stuttgart, 1943.

RUBRICA TÎNĂRULUI INGINER

CONTRIBUȚII LA SINTEZA BIURETULUI DIN UREE

Stud. R. Bacaloglu,

anul IV, Facultatea de Chimie Industrială, Institutul Politehnic, Timișoara

Conducător științific: prof. dr. G. Ostrogovich

Studiile amănunțite ale descompunerii termice a ureei efectuate de E. A. Werner au dovedit în mod indiscutabil că formarea biuretului are la bază două reacții consecutive: disocierea termică a ureei în acid cianic și amoniac și condensarea primului cu ureea. Se pare că ambele procese au un caracter reversibil:

$$H_2N-CO-NH_2 \rightleftharpoons HNCO+NH_3 \qquad (a)$$

$$H_2N-CO-NH_2+HNCO \rightleftharpoons H_2N-CO-NH-CO-NH_2 \qquad (b)$$

Pentru asigurarea unui randament mărit și a unei purități avansate a biuretului este necesară favorizarea reacției de descompunere a ureei *(a)* prin îndepărtarea amoniacului din sistem, pe de o parte, iar pe de alta trebuie asigurată o viteză suficient de mare a reacției *(b)* pentru a împiedica procesele secundare care pot avea loc — dintre care principalul este trimerizarea acidului cianic cu formarea acidului cianuric. Folosirea agenților de condensare de tipul acidului clorhidric, a clorurii de tionil, clorurii de sulfuril, acidului clorsulfonic, triclorurii de fosfor, care îndepărtează amoniacul prin formarea de săruri de amoniu sau amide, precum și folosirea în același scop a presiunilor reduse au fost recomandate de o serie de autori care pun astfel la punct cîteva metode de laborator și industriale pentru sinteza biuretului.

Contribuția adusă prin lucrarea de față constă în folosirea catalizatorilor de condensare, care au rolul de a mări viteza reacției *(b)* realizînd prin aceasta mărirea considerabilă a randamentului în produsul dorit, precum și asigurarea unei purități bune a acestuia. În cercetările de laborator efectuate au fost întrebuințați agenți de condensare: HCl, HSO_3Cl, HNO_3, SO_2Cl_2 și $SOCl_2$ sub presiuni reduse și s-a găsit că activitate catalitică prezintă sărurile anorganice anhidre de tipul: $AlCl_3$, $FeCl_3$ și $ZnCl_2$.

În cele ce urmează se vor discuta rezultatele experimentale, grupate după agenţii de condensare folosiţi.

Acidul clorhidric stă la baza sintezei H. Schiff care duce la obţinerea unui produs cu o compoziţie complexă din care prin operaţiuni laborioase poate fi izolat biuretul. Randamentele indicate în literatură şi verificate experimental sînt în jur de 45% în produs pur. Încercările de laborator cu HCl în prezenţa catalizatorilor amintiţi au fost efectuate în modul următor : ureea a fost transformată cu HCl gazos uscat la 40—60°C în semiclorhidratul respectiv, fluid la această temperatură şi solidificabil sub 35—40°C. S-au adăugat catalizatorii care s-au dizolvat complet şi s-a ridicat treptat temperatura pînă la 140—150°C, unde s-a menţinut 10 min. Produsul s-a dizolvat şi s-a lăsat să cristalizeze. Rezultatele obţinute pot fi rezumate astfel :

Clorura de aluminiu prezintă acţiunea catalitică cea mai intensă. Pentru asigurarea randamentelor şi a purităţii dorite este necesară folosirea ei în raport strict determinat faţă de semiclorhidratul de uree (circa 0,1% în raport molar). Cantităţile mai mari sau mai mici duc la randamente şi purităţi mult scăzute. În condiţii optime s-a obţinut un randament de 80% în biuret cu p. t. corespunzător celui din literatură, deci practic pur.

Clorura ferică prezintă o acţiune catalitică mai puţin intensă, produsele obţinute sînt mai puţin pure. Deşi se regăseşte un maxim de randament pentru anumite cantităţi de clorură ferică (0,2% în raport molar) randamentele se menţin satisfăcătoare în limite largi.

Clorura de zinc are o activitate catalitică mult mai slabă. În cantităţi mici duce la randamente fără însemnătate avînd produse impure. În cantităţi mai mari se obţin însă randamente satisfăcătoare.

Asocierea clorurii de zinc cu clorura de aluminiu nu aduce nimic favorabil faţă de folosirea numai a clorurii de aluminiu ; dimpotrivă, deşi puritatea se menţine, randamentul scade.

Clorura de tionil folosită de Warren şi Wilson a permis obţinerea randamentelor mari (asupra cărora însă nu avem date) şi purităţi înalte. Metoda are dezavantajul întrebuinţării unei cantităţi foarte mari de clorură de tionil (645 g la 60 g uree). Proba efectuată de noi în condiţii de temperatură indicate de autorii citaţi mai sus (la refluxul clorurii de tionil) dar cu cantităţi de 10 ori mai mici de clorură de tionil, au dus la randamente de circa 35% într-un produs destul de impur. Folosirea concomitentă a clorurii de aluminiu a dus la mărirea randamentului la circa 81% şi la îmbunătăţirea purităţii.

Clorura de sulfuril folosită de Havorth şi Mann, în condiţii strict limitate, dă rezultate bune. Încercările experimentale efectuate cu clorura de sulfuril ca atare, chiar în cantităţi mici, au dus la rezultate nesatisfăcătoare — un amestec complex de produşi dintre care predomină acidul cianuric. Pentru obţinerea unor rezultate satisfăcătoare s-a recurs la diluarea clorurii de sulfuril prin dizolvare în cloroform (clorură de sulfuril/cloroform în volume 1 : 4) şi încălzirea ei cu ureea la refluxul cloroformului. În absenţa clorurii de aluminiu, în condiţiile de mai sus, randamentele sînt deosebit de scăzute deşi puritatea este ridicată. Folosirea clorurii de aluminiu aduce mărirea randamentului, puritatea produsului scăzînd într-o mică măsură.

Acidul clorsulfonic. Indicaţiile din literatură asupra procedeului cu acid clorsulfonic pus la punct de Havorth şi Mann sînt foarte vagi. Acidul clorsulfonic prezintă o reactivitate

Tabela 1

TABELĂ REZUMATIVĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Nr crt.	Condiţii					Produse			
	Agent de condensare		Catalizator		Temperatura	Produs brut		Produs pur	
	Tip	Cant. rap. mol.	Tip	Cant. rap. mol., %	°C	Randament, %	p.t., °C	Randament %	p.t.,C
1	HCl	50	—	—	130—140	—	—	45	192—193
2	HCl	50	$AlCl_3$	0,5	140—150	30,7	180—188	25	192—193
3	HCl	50	$AlCl_3$	0,25	140—150	55,5	184—189	51	192—193
4	HCl	50	$AlCl_3$	0,10	140—150	80	192—193	80	192—193
5	HCl	50	$AlCl_3$	0,05	140—150	51	173—183	44	192—193
6	HCl	50	$FeCl_3$	1,16	135—140	75	180—186	68	192—193
7	HCl	50	$FeCl_3$	0,176	135—145	85	175—185	76	192—193
8	HCl	50	$FeCl_3$	0,043	135—145	71	170—180	65	192—193
9	HCl	50	$ZnCl_2$	0,605	135—145	43,6	135—170	28	192—193
10	HCl	50	$ZnCl_2$	2,94	135—145	73	170—185	63	192—193
11	HCl	50	$ZnCl_2$	0,645	135—145	35	192—193	35	192—193
			$AlCl_2$	0,10					
12	$SOCl_2$	60	—	—	60— 70	35	140—150	20	192—193
13	$SOCl_2$	60	$AlCl_3$	0,160	60— 70	81	170—180	65	192—193
14	$SOCl_2$	18,5	—	—	60— 70	4,5	192—193	4,5	192—193
15	SO_2Cl_2	18,5	$AlCl_3$	0,148	60— 70	27	184—186	25	192—193
16	SO_2Cl_2	18,5	$AlCl_3$	0,765	50— 70	71,5	186—189	65,5	192—193
17	Vacuum	p—50 mmHg	—	—	160—170	30	180—186	28	192—193
18	Vacuum	p—20 mmHg	$AlCl_3$	0,1	140—150	33,3	176—178	27	192—193
19	Vacuum	p—50 mmHg	$AlCl_3$	0,4	160—170	68	160—170	59	192—193

deosebită față de uree ducînd în cazul folosirii ca atare la acid cianuric și produși cu sulf, fără a se fi putut găsi un diluant potrivit.

Acidul azotic prezintă o puternică acțiune oxidantă ce determină oxidarea parțială a ureei și randamente foarte scăzute în biuret.

Folosirea presiunilor reduse stă la baza unui patent pentru sinteza biuretului. Se pare că randamentele realizate sînt în jur de 30% și produsul este deosebit de pur. Proba efectuată de noi la $p = 50$ mm Hg, $t = 160—170°$ C, a dus la randamente de 30% în produs brut. Întrebuințarea clorurii de aluminiu în aceleași condiții duce la randamente mult mărite. Puritatea produsului scade însă într-o oarecare măsură.

În toate cazurile enumerate mai sus sîntem siguri că un studiu amănunțit al dependenței randamentului și purității biuretului de condițiile de lucru ar duce la obținerea unor rezultate mai bune.

Se pare că pentru sinteza de laborator a biuretului, perspectivele cele mai bune aparțin folosirii acidului clorhidric și clorurii de aluminiu. Pentru o sinteză industrială fără îndoială că este indicată doar folosirea presiunilor reduse, utilizînd drept catalizator clorură ferică sau clorura de aluminiu.

Este probabil că substanțele cu efect catalitic studiate mai sus, prezintă o activitate similară și în cazul unor reacții analoge celei de condensare a ureei cu acid cianic, de pildă în reacțiile de formare a unor derivați ai ureei sau biuretului.

Lucrarea a fost efectuată în anul 1958, în laboratorul de Chimie Organică al Facultății de Chimie Industrială din Timișoara.

O NOUĂ METODĂ VOLUMETRICĂ INDIRECTĂ PENTRU DOZAREA CADMIULUI

Nota I

Ing. J. Goldstein

Dozarea cadmiului se efectuează după datele din literatură, după metode volumetrice, gravimetrice și gravimetrice rapide. Dintre metodele volumetrice menționăm :

H. B. Wieser și E. J. Durham dozează cadmiul prin precipitarea sa ca sulfură care, după filtrare și solubilizare, se tratează cu iod în exces, excesul de iod se retitrează cu tiosulfat de sodiu. M. V. Darbinian și A. A. Arutinian dozează cadmiul ca sulfură precipitîndu-l cu uree în mediu alcalin, după care operațiile decurg ca mai sus. G. Denk și J. Alt dozează cadmiul prin intermediul oxalatului bazic. G. Spacu și M. Kuraș precipită cadmiul sub formă de $[CdPy_4]$ $(SCN)_2$, neutralizează piridina cu acid azotic și dozează argentimetric excesul de sulfocianură.

Dintre metodele gravimetrice se menționează: dozarea cadmiului sub formă de oxid sau sub formă de sulfat și pirofosfat după C. Macarovici.

Din dozările gravimetrice rapide fac parte în special dozările cu reactivi organici. Astfel : G. Spacu și J. Dik dozează cadmiul sub formă de $[CdPy_2]$ $(SCN)_2$ sau $[CdPy_4]$ $(SCN)_2$. P. Wenger și F. Masset utilizează antranilatul de sodiu, iar după P. Souchay se precipită cadmiul ca un complex cu sulfocianură alcalină și piramidon sau antipirină. E. Popper, L. Popa, V. Junie, L. Roman dozează cadmiul cu alilmonoamida acidului hidrazin *N-N'* bistiocarbonic cu monofenilhidrazodicarbontioamidă și cu 2 mercapto-5 anilino-1, 3, 4-tiodiazolul sau cu sarea de sodiu a mercaptidei de mai sus. I. S. Gusev dozează cadmiul cu antipirină în prezența bromurii de potasiu și în mediu acid, iar I. M. Corenman cu brucină în prezența iodurii de potasiu. J. Dik și I. Ristici utilizează la dozarea cadmiului combinația $[CdPy_2]$ $(SCN)_2$, iar J. Dik și F. Mihai combinația $[C_4H_2O_3N_2NO_2]_2$ Cd. $8HO_2$. G. Spacu și M. Kuraș dozează cadmiul prin intermediul mercaptobenztiazolului. I. Barcello precipită cadmiul sub formă de (Cd Bzd)SO_4, iar M. Kuraș îl dozează cu 2-mercapto-4,5-difenilimidazol ; 2-mercapto-1, 4,5-trifenilimidazol și 3 *o*-tolil-5-mercapto-1, 3, 4-tiodiazol.

Dintre metodele citate, unele sînt mai greu de reprodus sau mai puțin precise, altele necesită substanțe mai greu accesibile și, în fine, unele cer o aparatură specială.

În lucrarea de față propunem o nouă metodă volumetrică de dozare a cadmiului ca ferocianură de cadmiu și potasiu.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe formarea precipitatului insolubil de CdK_2 [Fe $(CN)_6$], precipitarea excesului de ferocianură de potasiu cu o soluție titrată de azotat de argint și retitrarea excesului de azotat de argint cu sulfocianură de amoniu în prezența alaunului feric drept indicator.

Stabilirea constantei compoziției precipitatului în funcție de concentrația soluțiilor folosite

În tabela 1 s-au notat o serie de analize la care s-a variat concentrația în ioni de cadmiu și ioni ferocianici pînă la $10^{-3}M$.

Din tabela 1 se constată : compoziția precipitatului de ferocianură de cadmiu și potasiu nu variază cu concentrația reactivilor și a

Tabela 1

Nr. crt.	$CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$	Diluția la precipitarea mol. l^{-1}	Concertrația soluției $K_4[Fe(CN)_6]$ mol. l^{-1}	Cd găsit, g	Cd găsit, %	Cd calculat g	Diferența, mg	Δ, %
1	1	10^{-3}	$0{,}5.10^{-2}$	0,01117	99,37	0,011241	0,07	−0,63
2	2	$0{,}2.10^{-2}$	$0{,}5.10^{-2}$	0,02258	100,45	0,022482	0,10	+0,45
3	5	10^{-2}	10^{-3}	0,055205	100,00	0,056205	—	—
4	10	$0{,}5.10^{-2}$	$0{,}25.10^{-2}$	0,011240	99,98	0,11241	0,11	−0,02
5	25	10^{-2}	$0{,}25.10^{-1}$	0,28115	100,05	0,28102	0,13	+0,05
6	50	10^{-1}	10^{-1}	0,56229	100,04	0,56205	0,24	+0,04
7	10	10^{-2}	$0{,}5.10^{-2}$	0,11235	99,96	0,11241	0,06	−0,04
8	5	$0{,}5.10^{-1}$	$0{,}25.10^{-2}$	0,05623	100,05	0,056205	0,03	+0,05
9	2	10^{-2}	10^{-3}	0,02241	99,69	0,022482	0,07	−0,31
10	2	10^{-2}	10^{-3}	0,02253	100,22	0,022482	0,05	+0,22
11	1	10^{-2}	10^{-2}	0,01117	99,37	0,011241	0,77	−0,63

ionilor de Cd^{2+}, iar reacția decurge după următoarea schemă :

$$Cd^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ \longrightarrow CdK_2[Fe(CN)_6]$$

Modul de lucru. Soluția sulfurică neutralizată cu NH_4OH 10% în prezența metiloranjului se tratează într-un balon cotat de 250 ml cu 15—25 g $(NH_4)_2SO_4$ (6 pînă la 10 g pentru fiecare 100 ml) și cu un exces de soluție titrată de $K_4[Fe(CN)_6]$. Se aduce la semn, se agită și se lasă în repaos cîteva minute, după care precipitatul de $CdK_2[Fe(CN)_6]$ format se filtrează pe un filtru bandă albastră uscat. O cotă parte din filtrat (50 ml) se tratează cu un exces de soluție titrată de $AgNO_3$ 0,1 *M* într-un balon cotat de 250 ml. (Excesul de azotat de argint se va lua în raport cu excesul presupus de $K_4[Fe(CN)_6]$. Precipitatul de $Ag_4[Fe(CN)_6]$ se poate filtra imediat pe un filtru uscat. Într-o cotă parte din filtrat (50) ml se dozează excesul de $AgNO_3$ volumetric cu NH_4SCN 0,1 *M*, în prezența alaunului feric drept indicator. Reacțiile ce au loc sînt :

$$Cd^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-}\ (exces) + 2K^+ \longrightarrow$$

$$K_2Cd[Fe(CN)_6] + [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad (1)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Ag^+\ (exces) \longrightarrow$$

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + Ag^+ \qquad (2)$$

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN \qquad (3)$$

Durata unei analize este de 60—90 min.

Determinările s-au efectuat cu o soluție de sulfat de cadmiu ($CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$). Titrul soluției s-a determinat prin cîntărire exactă ; pentru verificare s-a dozat cadmiul gravimetric sub formă de $CdNH_4PO_4$.

Trebuie specificat că ionii ce precipită cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ și Ag^+ împiedică dozarea.

Formula de calcul a analizei este următoarea :

$$Cd\% = \frac{Cd.\ T.\ 100}{a} \cdot \left[n_1 f_1 - \frac{V_j}{V_c}(n_2 f_2 - n_3 f_3) \right]$$

în care :

T este titrul soluției de $K_4[Fe(CN)_6]$;

a — cantitatea de substanță luată în lucru, în g ;

n_1 — mililitri soluție $K_4[Fe(CN)_6]$ adăugați inițial ;

f_1 — factorul soluției de $K_4[Fe(CN)_6]$ exprimat în $AgNO_3$;

V_j — volumul balonului cotat în care s-a precipitat $K_2Cd[Fe(CN)_6]$, în ml ;

V_c — volumul cotei de soluție folosită la precipitare $K_2Cd[Fe(CN)_6]$, în ml ;

n_2 — mililitri soluție $AgNO_3$ adăugați ;

f_2 — factorul soluției de $AgNO_3$;

n_3 — mililitri soluție NH_4SCN ce au retitrat excesul de $AgNO_3$, în ml ;

F_3 — factorul soluției de NH_4SCN.

Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 2, pentru macrodozări și în tabela 3 pentru semi-microdozări.

Tabela 2

Nr. crt.	Soluția $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$, ml	Cd găsit, g	Cd calculat, g	Diferența, mg	Cd găsit,	Δ,%
1	10	0,11230	0,11241	0,11	99,92	−0,08
2	10	0,11236	0,11241	0,05	99,96	−0,03
3	10	0,11252	0,11241	0,11	100,10	+0,10
4	10	0,11241	0,11241	—	100,00	—
5	15	0,16880	0,16860	0,20	100,10	+0,10
6	15	0,16850	0,16860	0,10	99,95	−0,05
7	20	0,22490	0,22482	0,08	100,05	+0,05
8	20	0,22495	0,22482	0,13	100,07	+0,07
9	25	0,28100	0,28102	0,02	99,99	−0,01
10	25	0,28110	0,28102	0,08	100,03	+0,03
11	25	0,28108	0,28102	0,06	100,02	+0,02
12	50	0,56205	0,56205	—	100,00	—
13	50	0,56210	0,56205	0,05	100,01	+0,01

$$1\ ml\ CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O = 0{,}025651\ g\ CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$$

Din datele experimentale obținute, se constată că metoda elaborată este precisă, erorile determinărilor încadrîndu-se între limitele de $\pm$ 0,1%.

Tabela 3

Nr. crt.	Soluție $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$, ml	Cd găsit, g	Cd calculat, g	Diferența, mg	Cd găsit,	Δ,%
1	1	0,01128	0,011241	0,04	100,35	+0,35
2	1	0,01120	0,011241	0,04	99,69	—0,31
3	1,5	0,01689	0,016860	0,03	100,19	+0,19
4	2	0,02239	0,022482	0,09	99,60	—0,40
5	2	0,02249	0,022482	0,01	100,04	+0,04
6	2,5	0,02823	0,028100	0,13	100,46	+0,46
7	3	0,03362	0,033723	0,10	99,70	—0,30
8	3	0,03379	0,033723	0,07	100,20	+0,20
9	3,5	0,04368	0,043720	0,04	99,91	—0,09
10	4	0,04424	0,044964	0,02	99,98	—0,02
11	5	0,05625	0,056205	—	100,00	0,00
12	5	0,05636	0,056205	0,16	100,28	+0,28

$$1\ ml\ CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O = 0,025651\ g\ CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$$

Metoda este sensibilă și la semi-microdozări, cum arată de altfel și tabela 3, cu limitele erorilor încadrîndu-se între +0,46% și —0,40%.

Concluzii

1. Metoda propusă de noi pentru dozarea volumetrică a cadmiului este o metodă precisă, avînd erorile cuprinse între ±0,1% pentru macrodozări și ± 0,5% pentru semi-microdozări.

2. Metoda este simplă și ușor de executat. Timpul unei analize este de 60—90 minute.

3. Metoda poate fi utilizată și la dozarea cadmiului în prezența metalelor alcaline și alcalino pămîntoase.

4. Sensibilitatea metodei propuse depășește sensibilitatea metodelor ce folosesc reactivi organici.

LABORATOR

METODĂ NOUĂ PENTRU DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A SCANDIULUI *)

T. I. Pirtea

Prin proprietățile lui chimice, scandiul se apropie de itriu, lantan și de celelalte elemente ale pămînturilor rare, cum și de aluminiu și toriu. Prin izomorfism se apropie de fier și de aluminiu, dar nu formează alauni, ca aceștia. În schimb, nici o sare de scandiu nu este izomorfă cu sarea corespunzătoare a elementelor pămînturilor rare.

Scandiul formează și unele combinații complexe: $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$, $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O][ScF_6]$, $[Cr(NH_3)_6][ScF_6]$, folosite pentru identificarea lui microcristaloscopică [1, 2], cum și unele combinații cu diferiți reactivi organici, dintre care menționăm: morinul, chinalizarina, acidul fitic [3], acidul aurintricarbonic [4], acidul *o*-aminofenilarsenic [5] etc.

Hidroxidul de scandiu $Sc(OH)_3$ este o bază slabă. Prin calcinare se transformă în oxid de scandiu Sc_2O_3, care este folosit pentru determinarea gravimetrică a scandiului.

Din cauza proprietăților lui analitice asemănătoare cu a multor elemente, nu s-au găsit pînă astăzi reacții analitice cu mare specificitate sau care să permită o bună separare de alte elemente. În același timp, deși marea tendință de a hidroliza a sărurilor de scandiu duce la formarea de săruri bazice insolubile, totuși acestea nu pot fi întrebuințate pentru dozarea lui gravimetrică — prin cîntărirea lor directă — deoarece nu au o compoziție unitară și nici nu pot fi aduse, prin uscare, la o greutate constantă. De aceea, este necesar să se calcineze și să se transforme în oxid de scandiu Sc_2O_3. Așa sînt tartratul bazic de scandiu și amoniu $NH_4OOC.CHOH.CHOH.COO.Sc(OH)_2$, tiosulfatul bazic de scandiu $Sc(S_2O_3)$—OH etc. [6, 7, 8]. Aceste combinații au totuși o mare importanță analitică și preparativă, fiindcă permit o separare de alte elemente.

Tot pentru separarea de alte elemente se mai cunoaște metoda cu Amberlit IR 100 H [8], cum și metoda de extracție cu eter, a sulfocianurii de scandiu [9].

Utilizarea oxalatului de scandiu $Sc_2(C_2O_4)_3.5H_2O$ pentru determinarea gravimetrică, nu este posibilă, deoarece prin încălzire în etuvă, compusul nu-și menține o compoziție unitară [10].

Metoda gravimetrică pentru dozarea sub forma de *o*-oxichinolat de scandiu $Sc(C_9H_6ON)_3C_9H_7NO$ [11, 12, 13], prin cîntărirea directă a compusului uscat, necesită mult timp de lucru și nu conduce la rezultate bune, deoarece *o*-oxichinolatul de scandiu este o combinație nestabilă.

Mai menționăm aici metoda de precipitare cu 8-oxichinaldină. Precipitatul poate fi calcinat la oxid sau poate fi cîntărit de-a-dreptul după uscare la 105°C, sub forma combinației $Sc(C_{10}H_8ON)_3.C_{10}H_9ON$ [14].

Pînă în prezent, cea mai bună și mai utilizată este metoda de dozare ca Sc_2O_3, rezultat prin calcinarea hidroxidului de scandiu. Aceasta prezintă însă și dezavantaje. Precipitatul gelatinos de $Sc(OH)_3$ are o mare putere de adsorbție [15], iar factorul de transformare are o valoare mare, $F = 0,6527$.

În lucrarea de față se arată că scandiul formează cu mercaptobenztiazolul [sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului Na $(C_7H_4NS_2)$], reactiv care a mai fost utilizat și pentru determinarea gravimetrică a altor elemente [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25], un precipitat alb, cristalin și greu solubil. După filtrarea, spălarea și uscarea precipitatului la 110—115°C, se cîntărește combinația obținută, care este tot o sare bazică și anume $Sc(C_7H_4NS_2)_2OH$.

Lucrînd cu soluții *neutre* de săruri ale acizilor tari, clorură, azotat sau sulfat de scandiu, precipitatul obținut este unitar și stabil, chiar și prin încălzire la 120°C și de aceea poate fi utilizat atît pentru identi-

*) Comunicată în Sesiunea Științifică a Universității „C. I. Parhon" (București), din 20–25 iunie 1959.

ficarea, cît şi pentru determinarea gravimetrică a acestui element.

Deşi reacţia este nespecifică, totuşi poate fi utilizată pentru identificarea cantităţilor mici de scandiu, cît şi pentru determinarea gravimetrică a acestuia.

Se pot identifica pînă la 0,4 γ Sc/ml, iar metoda gravimetrică permite dozarea în bune condiţii, chiar a unor cantităţi mici, deoarece acest element are o greutate atomică relativ mică, 45,10, faţă de greutatea moleculară mare 394,45 a compusului format cu mercaptobenztiazolul.

Prepararea reactivului, sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului. Se tratează direct o cantitate de 1—10 g de mercaptobenztiazol $C_7H_4NS_2H$ umectat cu puţină apă, cu o soluţie de hidroxid de sodiu, aproximativ *normală*. Se formează imediat sarea de sodiu a mercaptobenztiazolului, $NaC_7H_4NS_2$, foarte uşor solubilă. Soluţia de hidroxid de sodiu nu se adaugă însă pînă la completa solubilizare a întregii cantităţi de mercaptobenztiazol, luată pentru prepararea reactivului, ci numai pînă ce mai rămîne o parte din acesta încă nedizolvată, chiar după o bună agitare cu o baghetă de sticlă. Partea nedizolvată este îndepărtată prin filtrare. Se obţine astfel o soluţie limpede de $NaC_7H_4NS_2$, care are aproximativ *p*H = 8—8,5 (încercare cu hîrtie indicator universal Merck). Această soluţie se diluează apoi, aşa ca să cuprindă 15—20% mercaptobenztiazol.

Se recomandă ca reactivul să se prepare în cantităţi mici (1—2 g) şi numai în momentul întrebuinţării.

Excesul de reactiv întrebuinţat poate fi recuperat. Pentru aceasta, filtratul obţinut după filtrarea precipitatului care conţine scandiul este acidulat cu acid clorhidric 10%, cînd mercaptobenztiazolul precipită în întregime. Se filtrează printr-o pîlnie Büchner, se spală cu apă distilată şi apoi se usucă la 90—100°C, într-o etuvă sau chiar numai la aer.

Modul de lucru. Se ia într-un pahar Berzelius de 25 ml, 5—10 ml soluţie neutră care conţine azotat, sulfat sau clorură de scandiu (*p*H = 5—6). Se adaugă cu picătura sau dintr-odată, la temperatura obişnuită, 2—3 ml soluţie apoasă de mercaptobenztiazol-sodiu 15%. Scandiul precipită imediat, complet, sub forma unui precipitat alb, cristalin. Se filtrează imediat printr-un creuzet cu masă filtrantă $1G_3$, folosind ca apă de spălare o soluţie de mercaptobenztiazolat de sodiu 1%. Precipitatul se spală apoi, în creuzet, de trei ori cu cîte 2—3 ml apă distilată. Se usucă în etuvă, timp de 30 min, la temperatura de 110—115°C şi apoi, după răcire, se cîntăreşte. Precipitatul uscat corespunde compusului unitar $Sc(C_7H_4NS_2)_2OH$.

Factorul de transformare este : 0,11431.

În tabela 1 sînt arătate unele din rezultatele obţinute.

Tabela 1

Nr. analizei	Soluţie de $Sc_2(SO_4)_3$*, ml	Sc conţinut în soluţie, g	$Sc(C_7H_4NS_2)_2OH$ cîntărit, g	Sc găsit, g	Dif., mg	Dif., %
1	8	0,0079[69]	0,0698	0,0079[78]	+ 0,018	0,25
2	8	0,0079[60]	0,0700	0,0080[91]	+ 0,041	0,51
3	6	0,0059[70]	0,0525	0,0060[91]	+ 0,031	0,50
4	5	0,0049[75]	0,0438	0,0050[07]	+ 0,032	0,64
5	5	0,0049[75]	0,0437	0,0049[95]	+ 0,020	0,42
6	4	0,0039[30]	0,0350	0,0040[01]	+ 0,021	0,53
7	4	0,0039[80]	0,0352	0,0040[23]	+ 0,043	1,08
8	4	0,0039[80]	0,0353	0,0040[35]	+ 0,055	1,38
9	3	0,0029[85]	0,0263	0,0030[06]	+ 0,021	0,70
10	2,5	0,0024[87]	0,0219	0,0025[03]	+ 0,016	0,64
11	2	0,0019[90]	0,0172	0,0019[65]	− 0,025	1,25
12	2	0,0019[90]	0,0180	0,0020[57]	+ 0,067	3,39

*) La 1 ml soluţie $Sc_2(SO_4)_3$ corespunde 0,00399 g scandiu.

Observaţii

1. Soluţia în care se află ionii Sc^{3+} trebuie să fie numai slab acidă, *p*H = 5,5—6, şi să nu conţină acizi slabi sau săruri ale acizilor slabi. În acest caz s-ar forma soluţii tampon care ar produce şi precipitarea reactivului şi ar conduce astfel la erori foarte mari. În aceste cazuri, precipitatul poate fi filtrat printr-o hîrtie de filtru şi transformat, prin calcinare, în oxid de scandiu Sc_2O_3.

2. Deoarece scandiul precipită cantitativ, imediat şi chiar la temperatura obişnuită, se poate face precipitarea direct în creuzetul cu masă filtrantă $1G_3$. Pentru aceasta, se toarnă într-un creuzet, pregătit dinainte şi aşezat în pîlnia pentru filtrat la trompa de apă, un exces de reactiv (mercaptobenztiazol-sodiu) şi apoi se adaugă un volum măsurat exact, din soluţia de analizat, care conţine ionii de scandiu. Se agită puţin, pentru a se produce precipitarea completă şi apoi se începe filtrarea, sugînd uşor la trompa de apă. Se spală precipitatul şi se lucrează apoi departe, aşa cum s-a arătat mai sus.

Lucrînd astfel, se evită precipitarea separat, în pahar, şi trecerea precipitatului din pahar în creuzet, ceea ce duce la micşorarea timpului de lucru şi la evitarea unor erori experimentale.

De asemenea, în cazul cantităţilor mici de scandiu sau al volumelor mici de soluţie, determinarea se poate face utilizînd un *micropahar-filtrant F. Emich*, iar pentru cîntăriri, microbalanţa.

Concluzii

1. S-a instituit o metodă nouă pentru dozarea gravimetrică a scandiului prin precipitare cu mercaptobenztiazol, sub forma sării bazice $Sc(C_7H_4NS_2)OH$, combinaţie obţinută pentru prima dată.

2. Metoda este rapidă, deoarece precipitarea este cantitativă chiar la temperatura obişnuită, iar precipitatul unitar obţinut se filtrează imediat.

3. Această metodă permite, în anumite condiţii, cîntărirea directă a combinaţiei obţinute la precipitare. Din această cauză, metoda este precisă, mai ales că această combinaţie are o greutate moleculară mare (*F* = 0,11431).

De asemenea, prin calcinarea precipitatului se obţine Sc_2O_3.

4. Metoda poate fi utilizată şi pentru determinarea microgravimetrică a scandiului.

BIBLIOGRAFIE

1. Duval C., Traité de Micro-analyse minérale, Presses Scientifiques internationales, Paris, 1954, Tome *I*, p. 412.
2. Beck G., Mikrochim. Acta, 1937, t. *2*, p. 9 şi 287 ; Mikrochem., 1939, *t.* 27, p. 47 ; C., 1938, I, 4507.
3. Beck G., Mikrochem., 1948, t. *34*, p. 62.
4. Sarkar P., Ann. Chim., 1927, t. *7*, p. 207.
5. Kuznețov V. I., J. Gen. Chem., U.R.S.S., 1944, t. *14*, p. 897—901 ; C.A., 1945, t. *39*, p. 4810.
6. Meyer R. J., Goldenberg H., Nernstfestschrift, Halle, 1912, p. 302 ; Chem. News, 1912, t. *106*, p. 13 ; Meyer R. J., Z. anorg. Chem., 1908, t. *60*, p. 145 ; Meyer R. J., Winter H., Z. anorg. Chem., 1910, t. *67*, p. 399 ; Meyer R. J., Z. anorg. Chem., 1914, t. *86*, p. 267.
7. Radhakrishna P., Analytic. Chim. Acta (Amsterdam), 1953, t. *8*, p. 140 ; C., 1954, t. *125*, p. 6 067.
8. Fischer W., Bock R., Z. anorg. Chem., 1942, t. *249*, p. 146 ; Fischer W., Steinhauser O., Hohmann E., Z. anal. Chem., 1951, t. *133*, p. 57.
9. Willard H. H., Young Ph., J. Amer. Chem. Soc., 1930, t. *52*, p. 132 ; Z. anal. Chem., 1931, t. *83*, p. 204.

10. Duval C., Traité de Micro-analyse minérale, Presses Scientifiques internationales, Paris, 1954, Tome *I*, p. 420.
11. Pokras L., Bernays P. M., Anal. Chem., 1951, t. *23* p. 757 ; C.A., 1951, t. *45*, p. 4 591.
12. Prodinger W., Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, Die chemische Analyse, Bd. *37*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1957, p. 122.
13. Fischer W., Steinhauser O., Z. anal. Chem., 1951, t. *133*, p. 64.
14. Philips J. P., Emery J. F., Price H. P., Analytic. Chem., 1952, t. *24*, p. 1 033 ; C., 1953, t. *124*, p. 5 551.
15. Ostroumov E. A., Zhur. Anal. Khim., 1948, t. *3* p. 153.
16. Uşakov M. J., Galanov A. S., Z. anal. Chem., 1934 t. *99*, p. 185.
17. Spacu G., Kuraš M., Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, 1935, t. *VIII*, p. 243 ; Z. anal. Chem., 1935, t. *102*, p. 24.
18. Spacu G., Kuraš M., Z. anal. Chem. 1935, t. *102*, p. 108.
19. Spacu G., Kuraš M., Z. anal. Chem. 1935, t. *104* p. 88.
20. Spacu G., Kuraš M., J. prakt. Chemie, 1935, t. *144*, p. 106.
21. Spacu G., Kuraš M., Z. anal. Chem. 1935, t. *102*, p. 24.
22. Spacu G., Pirtea T. I., Revue de chimie de l'Académie R.P.R. (Bucarest), 1956, t. *I*, nr. 2, p. 5.
23. Pirtea T. I., Mihail G., Analele Univ. „C. I. Parhon" (Bucureşti), Seria Şt. Naturii, 1956, nr. 12, p. 51.
24. Pirtea T. I., Mihail G., Analele Univ. „C. I. Parhon" (Bucureşti), Seria Şt. Naturii, 1957, nr. 15, p. 83.
25. Pirtea T. I., Stroe A., Revista de Chimie, Bucureşti, 1957, t. *VIII*, nr. 6, p. 435.

ANALIZA COMPUŞILOR DITIOCARBAMICI

Gabriela Balif

În utlimii ani s-au făcut numeroase încercări de înlocuire totală sau parţială a fungicidelor clasice, pe bază de sulf, cupru sau mercur. Aceste fungicide sînt relativ scumpe, iar cuprul este foarte mult solicitat în alte ramuri industriale. Mercurul are în plus dezavantajul de a fi foarte toxic. Dintre numeroasele produse de sinteză încercate în acest scop, preparatele pe bază de compuşi ditiocarbamici [11] s-au dovedit a fi deosebit de valoroase. Proprietăţile fungicide şi bactericide ale acestor compuşi sînt cunoscute de peste 20 de ani, dar folosirea lor nu a căpătat o importanţă practică decît în ultimii 10 ani.

Sărurile metalice ale acidului dimetilditiocarbamic, în special sarea de zinc şi cea de fier, precum şi etilenbisditiocarbamatul de zinc, sînt recomandate în stropiri şi prăfuiri pentru combaterea bolilor provocate de ciuperci la pomii fructiferi, viţa de vie, legume şi plante ornamentale [17, 18]. Disulfura de tetrametiltiuram se foloseşte mai puţin la stropiri şi mai mult la tratarea seminţelor de cereale, legume şi flori, pentru combaterea tăciunelui prăfos la porumb şi a putrezirii seminţelor în sol, prezentînd o oarecare eficacitate şi în combaterea mălurii grîului.

Institutul de Cercetări Agronomice al Academiei R.P.R. studiază introducerea acestor preparate în practica agricolă din ţara noastră. Rezultate bune s-au obţinut şi cu produsele sintetizate şi condiţionate la ICECHIM şi la Uzinele „9 Mai". În legătură cu aceasta, ne-am ocupat, la rîndul nostru, cu studiul metodelor de analiză chimică a preparatelor pe bază de ditiocarbamaţi.

Pentru a putea urmări expunerea metodelor de analiză este necesară o scurtă prezentare a structurii chimice a compuşilor ditiocarbamici, relativ puţin cunoscuţi.

Din unirea unei molecule de amină primară sau secundară cu o moleculă de sulfură de carbon rezultă un acid ditiocarbamic, formula generală (1) în care X şi Y pot fi respectiv hidrogen sau radicali alchilici sau arilici. Acizii liberi sînt în general nestabili, în schimb sărurile lor metalice sînt stabile. În practică, se folosesc în special sărurile acidului dimetilditiocarbamic, formulele (2, 3, 4). Sarea de zinc este denumită Ziram sau Zerlat — sarea de fier Ferban sau Fermat.

Dacă se porneşte sinteza, în loc de dimetilamină, de la etilendiamină, se obţine un alt tip de ditiocarbamaţi, reprezentat în formulele (5, 6). Etilenbisditiocarbamatul de sodiu se numeşte Naban, cel de zinc Zineb, iar cel de mangan Maneb. Denumirea Dithan este folosită şi pentru sarea de zinc şi pentru sarea de sodiu.

Bisulfura de tetrametiltiuram, prescurtat TMTD, denumită uzual tiuram sau tiram, este reprezentată în formula (7) *.

Preparatele condiţionate pentru protecţia plantelor se prezintă, fie sub formă de pulberi de prăfuit, sau pentru tratarea seminţelor pe cale uscată, conţinînd substanţa activă în amestec cu talc, fie sub formă de pulberi muiabile pentru stropiri sau pentru tratarea seminţelor prin „mocirlire". Acestea conţin, pe lîngă substanţa activă şi suportul inert, muianţi de cele mai multe ori sulfonaţi. La noi în ţară, se foloseşte mult la condiţionare leşia sulfitică.

Pentru aceşti numeroşi compuşi diferiţi ca structură există mai multe metode de analiză fizice, chimice şi fizico-chimice.

Analiza calitativă

Ditiocarbamaţii disubstituiţi sînt cunoscuţi în chimia analitică sub forma de reactivi ai metalelor grele [8], cu care dau săruri colorate intens, insolubile în apă, uşor solubile în solvenţi organici. Invers, o soluţie de sulfat de cupru, neutră sau slab acidă, constituie un reactiv foarte sensibil pentru dimetilditiocarbamaţi. Aceştia dau imediat un precipitat brun intens, care se poate extrage în cloroform, colorînd stratul organic în galben intens pînă la brun. Dimetilditiocarbamatul de fier este el însuşi colorat în negru ; soluţia în cloroform este colorată în brun închis pînă la negru. Disulfura de tetrametiltiuram nu reacţionează imediat cu soluţia cuprică ; la început, stratul de cloroform se colorează foarte slab în galben ; dacă se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie slab alcalină şi se încălzeşte eprubeta cîteva minute în baia de apă, apare culoarea brună, datorită faptului că disulfura de tetrametiltiuram se transformă în dimetilditiocarbamat alcalin, care reacţionează cu cuprul. TMTD-ul reacţionează direct cu sărurile cuproase, cu clorură sau

*) Schema formulelor (1–7) la p. 340.

iodură şi în timp de cîteva ore cu cuprul metalic. Etilenbisditiocarbamaţii se deosebesc de ceilalţi compuşi ditiocarbamici prin faptul că nu dau reacţia de culoare cu cuprul, în condiţiile obişnuite de lucru ; sarea de cupru a acidului etilenbisditiocarbamic este foarte greu solubilă în solvenţi uzuali.

O reacţie indicată în literatură numai pentru TMTD, dar pe care noi am aplicat-o cu succes şi la identificarea etilenbisditiocarbamaţilor, este reacţia cu cianură de potasiu în mediu slab acid la rece. Se obţine tiocianat, care se poate pune în evidenţă cu o sare ferică. Reacţia nu este concludentă în prezenţa leşiei sulfitice, deoarece este dată şi de sulfiţi şi de tiosulfiţi.

Toţi compuşii ditiocarbamici se descompun prin încălzire în mediu acid, punînd în libertate sulfură de carbon, care se recunoaşte după mirosul specific, sau se poate prinde într-un vas plin cu o soluţie de hidroxid de potasiu alcoolic, care se colorează în galben prin formarea xantatului de potasiu ; dacă se umple vasul cu un amestec de acetat de cupru şi dimetilamină (reactivul lui Viles), se obţine dimetilditiocarbamatul de cupru. Trebuie să menţionăm însă că la hidroliza produselor tehnice se degajă şi hidrogen sulfurat, întrucît acestea sînt impurificate cu sulfuri metalice. Amina rezultată la hidroliză rămîne în vasul de reacţie legată de acid. Dacă se alcalinizează soluţia se pune în libertate dimetilamina rezultată la hidroliza dimetilditiocarbamaţilor şi TMTD-ului, sau etilendiamina rezultată în cazul etilenbisditiocarbamaţilor. Dimetilamina tratată cu sulfat de cupru şi hidroxid de sodiu, apoi cu o soluţie de sulfură de carbon în cloroform, dă naştere la dimetilditiocarbamat de cupru. Pentru recunoaşterea etilendiaminei am folosit o reacţie a cărei aplicare la etilenbisditiocarbamaţi nu am găsit-o menţionată în literatura consultată : formarea azotatului de cupru-etilendiamină (după S p a c u) de culoare violetă caracteristică.

Analiza cantitativă

Metode fizice

Cea mai simplă metodă este extracţia cu solvenţi specifici. Dimetilditiocarbamaţii şi disulfura de tetrametiltiuram sînt solubile în cloroform. Nu este necesară o extracţie la cald în aparat Soxhlet. Aceasta poate avea chiar efecte nedorite, încălzirea prelungită ducînd la o descompunere parţială a substanţei active. Se obţine o extracţie completă, rapidă şi selectivă prin următorul procedeu pe care îl descriem în modificarea aplicată de noi în mod curent.

Se cîntăreşte 1 g produs de analizat într-o capsulă de sticlă sau de porţelan. Se amestecă cu 10 g silicagel (de preferinţă cu granule mai mari de 60 μ) şi se introduce într-o coloană cromatografică. Se elueză cu 100—150 ml cloroform într-un balon tarat. Se distilă solventul pe baie de apă şi se cîntăreşte reziduul pînă la greutate constantă. Se identifică substanţa prin reacţiile de culoare indicate mai sus sau prin punctul de topire, 246°C pentru dimetilditiocarbamatul de zinc, 143—148°C pentru TMTD extras din produse tehnice. Dimetilditiocarbamatul de fier se descompune la încălzire

Procedeul dă rezultate foarte bune la separarea disulfurii de tetrametiltiuram din preparatele pentru tratarea seminţelor, care conţin TMTD în amestec cu insecticide, de cele mai multe ori cu lindan. În acest caz, se trece mai întîi prin coloană eter de petrol, controlînd pe o lamă eluţia completă a gama-hexaclorciclohexanului Se îndepărtează eterul de petrol din coloană prin absorbţie la o trompă de vid, apoi se elueză TMTD-ul cu cloroform. În coloană rămîne pulberea diluantă şi sărurile acizilor sulfonici sau leşia sulfitică.

Extracţia cu solvenţi nu poate constitui o metodă de analiză pentru etilenbisditiocarbamaţi. Aceştia nu sînt solubili în cloroform. Se indică în literatură ca solvenţi piridina [10, 14] şi, mai recent, etilendinitriltetraacetatul de sodiu [12]). Nu am avut la dispoziţie acest ultim solvent. În ceea ce priveşte piridina, pe lîngă că este un solvent toxic şi greu de manipulat, punctul ei de fierbere ridicat face să fie prea greu de îndepărtat cantitativ din reziduu.

Metode chimice

D e t e r m i n a r e a s u l f u l u i. Elementul care intră în cea mai mare proporţie în constituţia compuşilor ditiocarbamici este sulful : 53,3% pentru TMTD, 46.21% pentru ferbam, 41,95% pentru ziram. În literatură se recomandă oxidarea sulfului cu brom, în mediu acid, urmată de determinarea ca sulfat de bariu [4], sau sulfat de benzidină [9]. Am încercat să înlocuim această metodă laborioasă prin oxidarea după E s c h k a - R o t h e, dar nu am obţinut rezultate satisfăcătoare, deoarece se pierde mult sulf prin formarea unor compuşi volatili. Am obţinut însă rezultate foarte bune prin aplicarea la dimetilditiocarbamaţi şi TMTD a metodei de oxidare alcalină, cu perhidrol în prezenţă de hidroxid de sodiu concentrat urmată de dozarea ca sulfat de benzidină, metodă elaborată pentru analiza fungicidelor pe bază de sulf elementar, descrisă într-o lucrare anterioară de S. P e t r a ş c u şi M. I l i e. Această metodă nu a mai fost aplicată în analiza polisulfurilor organice. Ea se poate aplica direct la produsele condiţionate, în cazul cînd acestea nu conţin sulfuri metalice sau compuşi sulfonici sau sulfitici. În caz contrar, se va determina sulful în extrasul de cloroform. Metoda aceasta nu este aplicabilă însă la etilenbisditiocarbamaţi, aceasta deoarece chiar în absenţa compuşilor sulfonici şi a leşiei sulfitice, prin oxidare alcalină nu se obţine decît jumătate din conţinutul teoretic în sulf, probabil din cauza formării unor compuşi ciclici stabili şi datorită tendinţei de ciclizare a etilendiaminei. Determinarea prin oxidare acidă este aplicabilă numai după izolarea substanţei active cu piridină.

D e t e r m i n a r e a a z o t u l u i. Pentru analiza etilenbisditiocarbamatului de zinc am obţinut rezultate mai bune prin determinarea azotatului total după metoda K j e l d a h l. Deşi conţinutul în azot este destul de mic (10—17%) metoda are avantajul de a fi aplicabilă direct în produs, deoarece materialele auxiliare adăugate la condiţionare, nu conţin azot.

D e t e r m i n a r e a m e t a l u l u i. Metodele bazate numai pe dozarea metalului nu sînt recomandabile, deoarece acesta poate fi prezent şi sub formă de săruri anorganice, în special sulfuri. La compuşii solubili în cloroform este posibilă dozarea metalului în extras, dar necesită o mineralizare prealabilă. În cazul etilenbisditiocarbamaţilor, a căror analiză este în general foarte dificilă, este util să se determine şi zincul şi să se calculeze raportul zinc/azot, teoretic egal cu 2,33. Experimental am găsit valori cuprinse între limitele 2,24—2,81.

Dintre metodele expuse pînă acum, nici una nu este aplicabilă la microdeterminări în prezenţa materialului vegetal.

Metodele chimice specifice aplicabile atît la scară macro cît şi micro, se bazează pe dozarea substanţelor rezultate la hidroliza acidă.

D e t e r m i n a r e a s u l f u r i i d e c a r b o n. În anul 1951, C l a r k e şi c o l a b o r a t o r i i săi [1] au publicat o metodă bazată pe determinarea iodometrică a sulfurii de carbon rezultată la hidroliza acidă, antrenată cantitativ cu ajutorul unui curent de aer, după reţinerea hidrogenului sulfurat într-un vas spălător cu acetat de plumb. Această metodă adaptată de L o w e n [10] pentru microdeterminări, este mult aplicată, cu diferite variante, în străinătate. Nouă nu ne-a dat însă rezultate satisfăcătoare, în parte din lipsa unei aparaturi speciale. Afară de aceasta, chiar unul din autori menţionează într-o

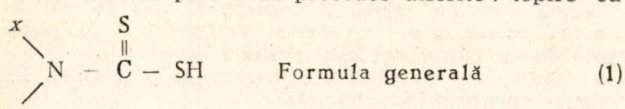
lucrare ulterioară [14] că metoda este mai greu de aplicat în prezența sulfiților și tiosulfaților. Menționăm că noi am lucrat cu produsele romînești condiționate cu leșie sulfitică. Totuși metoda poate fi utilă în determinarea reziduurilor de etilenbisditiocarbamat de zinc de pe plante, după dizolvarea în piridină, aceasta deoarece nici în prezență de piridină, nici în prezență de material vegetal, nu ne putem baza pe microdeterminări de azot.

Determinarea aminei. O metodă mai recentă, publicată de Heuermann [5] în anul 1957, are ca principiu determinarea dimetilaminei pusă în libertate prin alcalinizarea soluției acide, rămasă după îndepărtarea prin fierbere a sulfurii de carbon și hidrogenului sulfurat. Nu am încercat această metodă, deoarece ea nu este aplicabilă la etilenbisditiocarbamați, iar pentru dimetilditiocarbamați și TMTD am obținut rezultate bune prin metodele mai simple expuse mai sus și prin metodele colorimetrice directe pe care le vom indica în cele ce urmează.

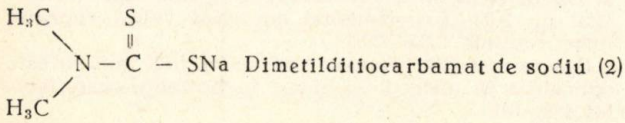
Metode fizico-chimice

După cum am arătat, compușii ditiocarbamici dau reacții specifice de culoare. Pornind de la aceste reacții s-au pus la punct numeroase metode colorimetrice, aplicabile la macro și microdeterminări. Am citat mai multe metode bazate pe determinarea sulfurii de carbon [1, 10]. Această determinare se poate face și colorimetric, și anume prin măsurarea intensității culorii xantatului de potasiu sau a dimetilditiocarbamatului de cupru obținut. Se poate determina colorimetric și dimetilamina rezultată în ultimul procedeu citat [5].

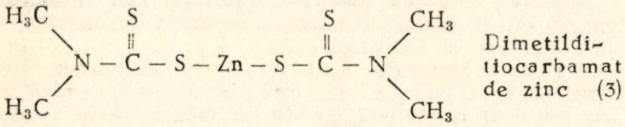
Deosebit de interesante sînt metodele colorimetrice directe, aplicabile la dimetilditiocarbamați și TMTD. Pentru dimetilditiocarbamat de fier se poate măsura direct intensitatea culorii obținute la dizolvarea în cloroform, dimetilditiocarbamatul de zinc se tratează cu sulfat de cupru, apoi se extrage cu cloroform compusul colorat format. Kerssen și Riepma [7] recomandă o metodă colorimetrică bazată pe formarea sării de cupru a acidului etilenbisditiocarbamic, aplicabilă însă numai la scară micro, deoarece compusul este foarte greu solubil. Pentru TMTD există mai multe metode pornind fie de la reacția cu iodură cuproasă [6], sau cu cupru metalic [16], fie de la trecerea în ditiocarbamat, tratat apoi cu sulfat de cupru [2]. Am experimentat metodele recomandate de W. Fischer, care obține transformarea în ditiocarbamat prin două procedee diferite : topire cu



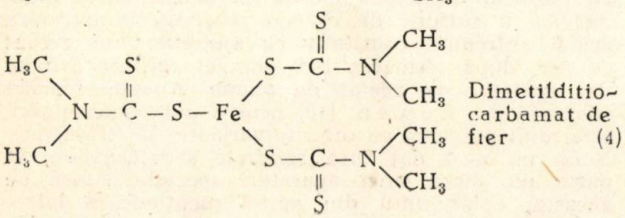
Formula generală (1)



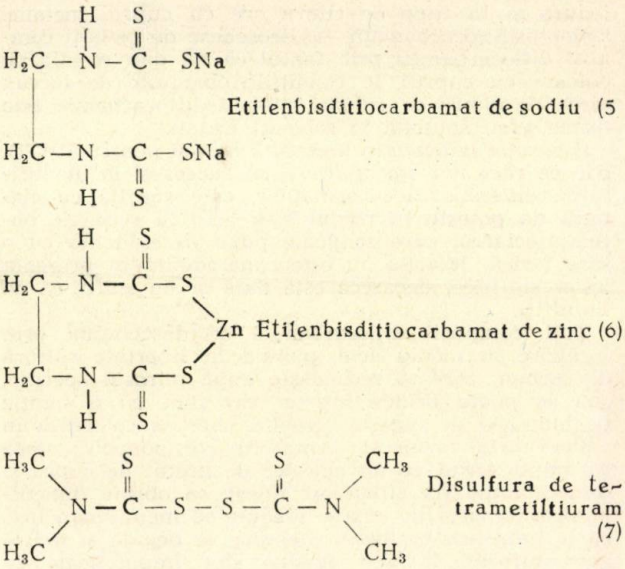
Dimetilditiocarbamat de sodiu (2)



Dimetilditiocarbamat de zinc (3)



Dimetilditiocarbamat de fier (4)



Etilenbisditiocarbamat de sodiu (5

Etilenbisditiocarbamat de zinc (6)

Disulfura de tetrametiltiuram (7)

zinc sau încălzire cu hidroxid de potasiu în soluție alcoolică. Al doilea procedeu este mai simplu. Același autor dă și o metodă bazată pe trecerea în rodanat de potasiu, prin tratare cu cianură de potasiu. Nu este însă necesar să se lucreze cu o substanță atît de toxică, din moment ce există alte metode la fel de bune.

Dezavantajul metodelor colorimetrice directe constă în faptul că trebuie făcută cîte o curbă etalon pentru fiecare substanță în parte. Substanțele etalon se obțin însă destul de ușor prin recristalizare din cloroform.

În literatură se mai indică și o metodă spectrofotometrică în ultraviolet, care are avantajul de a permite o diferențiere foarte clară între TMTD și ditiocarbamați. Într-un articol publicat în decembrie 1958 de S. Heino și N. E. Rector [3] se menționează posibilitatea unei determinări a etilenbisditiocarbamatului de mangan prin spectrofotometrie în infraroșu.

În general, în stadiul actual nu putem spune că problema metodicii de analiză pentru compușii ditiocarbamici, mai ales în privința microdeterminării, ar fi definitiv rezolvată. Chiar din simpla consultare a literaturii recente se constată că se pun mereu la punct metode noi sau modificări ale procedeelor cunoscute mai de mult. În orice caz, cu ajutorul metodelor studiate și expuse mai sus, se pot obține rezultate satisfăcătoare pentru practică.

Institutul de Cercetări Agronomice al Academiei R.P.R. Laboratorul de fungicide-insecticide.

BIBLIOGRAFIE

1. Clarke D. G., Baum H., Stanley B. I., Hester W. J., Determination of dithiocarbamates in fungicides, Anal. Chem., 1942, 23, 1951.
2. Fischer W., Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen Z. anal. Chem., 137, 2, 90, 1952.
3. Heino S., Rector H. E., Quantitative infrared analysis of pesticides in the solid state. Anal. Chem., 30, 12, 1953, 1958.
4. Henriet J., Parasitica 12, 16—23, 1956 ; C. A. 51, 5345 c, 1957.
5. Heuermann F. R., Determination of residue quantities of dialkyldithiocarbamates by amine evolution. J.A.O.A.C., 40, 1, 264—270, 1957.
6. Keppel G., Report on tetramethylthiuramidisulfide J.A.O.A.C., 39, 3, 709—712, 1956.
7. Kerssen M. C., Riepma P., The determination of residues of zinc ethylene-bisdithiocarbamate. Tijdschrift over Planteziekten, 65, 27—32, 1959.

8. Kost A. N., Busev A. I., Grandberg I. I., Ditiocarbamatî pirazolinovovo riada. Himia i him. technol., 2. 349—353, 1958.
9. Kuhtenko I. I., Bloh G. A., Mikinhin G. P., Ukrainskii himiceskoi jurnal, 21, 2, 227—232 1955; Revista de Referate Chimie, 6, 112, 1956.
10. Loven V. R., Determination of dithiocarbamate residue on food crops, Anal. Chim., 23, 1846, 1951.
11. Melnikov N. N., Orlov V. I., Rusakova A. A., Solokova E. M., Zubov M. F., Raskin S. E., Prizvodnîe ditiocarbaminovîi kislotî kak fungitidî i protraviteli semian. Organiceskie insektofungiţidî, Moscova. Goshimizdat, 209—229, 1955.
12. Pease H. I., Determination of dithiocarbamate fungicide residue. J.A.O.A.C., 40, 4, 1113—1118, 1957.
13. Ragimov U. A., Preparatî protiv mucistoi rosî tîkvennîh kultur, Zascita rasteni, 5, 55, 1958.
14. Rosenthal I., Carlsen R. L., Stanley E. L., A study on interferences in the analysis of zinc ethylenebisdithiocarbamate, J.A.O.A.C., 36, 4, 1170, 1953.
15. Roth H., Beck W., Bestimmung der Dithiocarbaminat und Thiuramdisulfid-gruppe. Microchimica Acta, 844—848, 1957.
16. Salvesen B., Domange L., Ann. pharm. franc., 13, 499—502, 1953; Ref. Z. anal. Chem., 153, 3, 1956.
17. Zubov M. F., Zineb. effectivnîi fungiţid. Zascita rasteni, 5, 31, 1958.
18. Zubov M. F., Preparat ţînkovoi soli etilenbisditiocarbaminovoi kislotî, novîi effektivnîi fungitid, protiv. mildiu. Vinodelie i vinogradstvo S.S.S.R., 8, 36—38, 1958.

O NOUĂ METODĂ DE DOZARE COLORIMETRICĂ A BISMUTULUI*)

Prof. dr. E. Popper, V. Junie, L. Popa şi L. Roman

Laboratorul de Chimie analitică al Facultătii de Farmacie din Cluj studiază de cîţiva ani problema: „Introducerea unei noi clase de mercaptani în chimia analitică". În acest sens am urmărit comportarea unor cationi faţă de cîţiva reactivi din această clasă şi am stabilit metode noi de dozare gravimetrice, rapide, pentru plumb [1], mercur [2], cadmiu [3], cupru [4] şi argint [5].

În continuarea cercetărilor am luat în studiu comportarea ionului de bismut faţă de reactivul 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol.

Literatura de specialitate indică numeroase metode de dozare a bismutului, şi anume: metode volumetrice [6], gravimetrice [7], potenţiometrice [8], separare prin electroliză [9], precum şi multe metode colorimetrice. Astfel, bismutul se poate doza colorimetric prin intermediul iodurii de potasiu [10] ditizonei [11], tioureei [12], cinconinei şi iodurii de potasiu [13], acidului fosfo-molibdo-wolframic [14], chininei [15], o-hidroxichinoleinei [16], sulfocianurii de potasiu [17], di-β-naftiltiocarbazonei [18] etc.

În nota de faţă prezentăm o nouă metodă de dozare colorimetrică a bismutului cu reactivul 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol. Sinteza acestui reactiv este redată în mod schematic într-una din lucrările publicate anterior**). Substanţa se prezintă sub forma unei pulberi slab gălbuie, amorfe, cu punct de topire 215—216°C, solubilă în alcool, acetonă, hidroxizi alcalini, dar insolubilă în apă, acizi etc.

Toţi ionii studiaţi pînă în prezent formează cu acest mercaptan precipitate cristaline sau amorfe, colorate în alb, galben sau galben-verzui.

Ionii de bismut se comportă faţă de acest reactiv cu totul diferit în comparaţie cu ceilalţi ioni studiaţi pînă în prezent. Bismutul formează cu reactivul mai sus citat, în soluţii neutre, un precipitat amorf, de culoare roşie-portocalie, solubil în exces de reactiv. Soluţia are o culoare galbenă, a cărei intensitate variază cu conţinutul în bismut. Această comportare ne-a determinat să întreprindem o serie de încercări pentru a vedea în ce măsură coloraţia obţinută poate fi utilizată la determinarea colorimetrică a bismutului. Întrucît intensitatea coloraţiei variază în limite foarte mici în raport cu concentraţia în bismut, ne-am propus să mărim intensitatea coloraţiei obţinute în reacţia descrisă anterior.

Cercetînd literatura de specialitate ne-am oprit asupra reacţiei de culoare dintre bismut şi iodura de potasiu care a fost utilizată la determinarea colorimetrică a acestui ion, precum şi asupra metodei de dozare a bismutului cu cinconină si iodură de potasiu. În încercările efectuate am observat că prin adăugarea iodurii de potasiu la mercaptida de bismut solubilizată în exces de reactiv, se observă o intensificare evidentă a coloraţiei. Această coloraţie este mult mai intensă decît acea obţinută numai cu iodură de potasiu. Pe baza celor constatate mai sus, am stabilit o nouă metodă de dozare colorimetrică a bismutului. Avantajul acestei metode constă în faptul că este comodă, practică sensibilă şi foarte precisă. Pe de altă parte, comportarea diferită a bismutului, sperăm că va aduce avantaje atunci cînd ne vom ocupa de problema elaborării unei noi scheme de separare a cationilor prin intermediul mercaptanilor, problemă care formează unul din obiectivele principale ale cercetărilor laboratorului nostru.

Reactivi necesari

1. Soluţie alcoolică 1% de 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol proaspăt preparată la rece.
2. Soluţie apoasă 25% de iodură de potasiu, proaspăt preparată.
3. Alcool etilic 96%.

Modul de lucru

Pentru stabilirea curbei de etalonare s-a preparat o soluţie de clorură de bismut în acid clorhidric 5 *n*, cu un conţinut de 0,1256 g Bi/100 ml. Din această soluţie s-au măsurat cu micropipeta volume cuprinse între 0,005 şi 2 ml. La soluţia de clorură de bismut s-au adăugat 6 ml soluţie de reactiv, 2 ml soluţie de iodură de potasiu şi apoi s-a completat cu alcool la 10 ml. Amestecul soluţiilor se face direct în cuva de colorimetrare. Se agită, se lasă în repaos circa un minut pentru eliminarea bulelor de aer, apoi se colori-

*) Lucrarea face parte dintr-un studiu trimis la cel de-al XVIII-lea Congres internaţional de Farmacie de la Bruxelles, din septembrie 1958. Un scurt rezumat al acestui studiu a apărut în broşura cu rezumatele Congresului.
**) Revista de Chimie ASIT, nr. 6, 1958, p. 303.

metrează. Volumul maxim de soluție de clorură de bismut care se ia în lucru nu trebuie să depășească 2 ml, deoarece peste această limită precipită mercaptanul. De aceea, pentru completarea datelor necesare întocmirii curbei etalon, am preparat o soluție mai concentrată (2,5117 g bismut la 100 ml).

Determinările au fost efectuate la un fotocolorimetru tip Lange, model VI. Deoarece cantitățile de bismut luate în lucru variază în limite destul de largi, de la 6 γ pînă la 50 mg, am considerat că este necesar să trasăm două curbe etalon.

Fig. 1 reprezintă curba etalon pentru microdozări. Pentru trasarea ei am utilizat determinările soluțiilor cu un conținut de bismut cuprins între 6 γ și 480 γ.

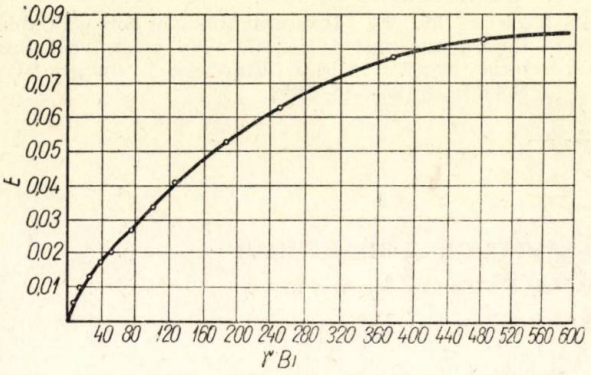


Fig. 1.

Fig. 2 reprezintă curba etalon pentru macrodozări. Pentru trasarea ei am utilizat determinările soluțiilor cu un conținut de bismut cuprins între 0,95 mg pînă la 50 mg.

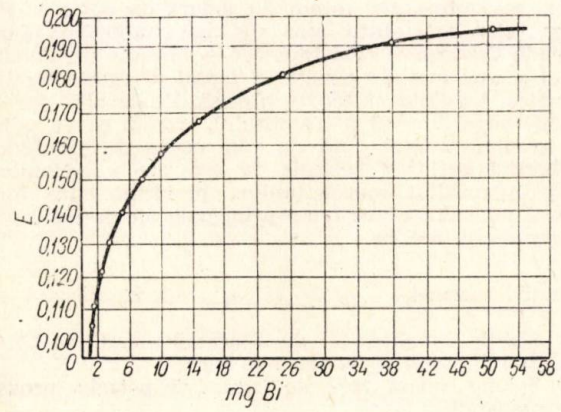


Fig. 2.

Pentru verificarea metodei am efectuat diferite determinări, luînd în lucru cantități cunoscute de bismut dintr-o soluție titrată. Rezultatele obținute sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

EXACTITATEA METODEI COLORIMETRICE DE DOZARE A BISMUTULUI

Bismut prezent, mg	Bismut găsit, mg	Diferență, mg
0,01256	0,01256	—
0,02512	0 02568	+ 0,00056
0,03768	0,03760	— 0,00008
0,10048	0,10350	+ 0,00302
1,75800	1,75840	+ 0,00040

Din datele acestei tabele se constată că metoda stabilită de noi este exactă, erorile absolute fiind cuprinse între + 0,00302 și — 0,00008 mg. De asemenea, după cum am arătat mai sus, metoda propusă este sensibilă, limita de diluție fiind de 0,6 γ ioni Bi/ml.

Din încercările efectuate pînă în prezent credem că metoda se va putea adapta și la dozarea bismutului în prezența altor metale grele. Ioni jenanți sînt : NO_3^- și în general ionii oxidanți.

Concluzii

1. În nota de față se prezintă o nouă metodă colorimetrică de dozare a bismutului.

2. Metoda preconizată de noi este precisă, erorile fiind cuprinse între + 0 00302 și — 0,00008 mg.

3. Metoda este sensibilă, putîndu-se doza bismutul pînă la diluția de 0,6 γ ioni Bi/ml.

4. Este comodă și rapidă, durata unei determinări fiind de maximum 30 min.

5. Datorită comportării diferite a bismutului față de acest reactiv, în comparație cu ceilalți ioni studiați, credem că metoda va putea fi aplicată la dozarea bismutului în prezența celorlalte metale grele.

6. Metoda elaborată de noi poate fi utilizată în metalurgie, controlul medicamentelor etc. Am aplicat această metodă la dozarea medicamentelor oficinale cu bismut prevăzute în F. R Ed. VII, iar rezultatele le vom prezenta într-o notă ulterioară.

7. Față de metoda de dozare colorimetrică a bismutului prin intermediul iodurii de potasiu, metoda elaborată de noi este mult mai sensibilă, datorită intensității mai mari a coloratiei.

Facultatea de Farmacie Cluj
Laboratorul de Chimie Analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Popper E., Ariton N., Crăciuneanu R., Studii și cercetări de chimie, nr. 1—4, 1956, p. 85.
Popper E., Junie V., Popa L., Studii și cercetări de chimie, nr. 1—4, 1956, p 89.
Poper E., Popa L., Junie V. și Roman L., Studii și cercetări de chimie, nr. 3—4, 1937, p. 269.
Popper E., Ariton N. și Crăciuneanu R., Farmacia, nr. 4, 1957, p. 304.
Popper E., Popa L., Junie V. și Roman L., Farmacia, nr. 5, 1958, p. 425.
2. Popper E., Ariton N., Proinov L. și Crăciuneanu R., Revista de Chimie, nr. 9, 1957, p. 594.
Popper E., Crăciuneanu R. și Ariton N., Revista de Chimie, nr. 4, 1958, p. 491.
3. Popper E., Popa L., Junie V. și Roman L., Revista de Chimie, nr. 11, 1957, p. 714.
Popper E., Popa L., Junie V. și Roman L., Revista de Chimie, nr. 6, 1958, p. 300.
Popper E., Popa L., Junie V. și Roman L., Revista de Chimie, nr. 6, 1958, p. 302.
4. Popper E., Proinov L. și Crăciuneanu R., Dozarea gravimetrică a cuprului prin intermediul reactivului 2-mercapto-5-anilino-1,3,4-tiodiazol, Revista de Chimie, nr. 6, 1959, p. 349.
5. Popper E., Popa L., Junie V. și Roman L., O nouă metodă gravimetrică rapidă pentru dozarea argintului, Revista de Chimie, nr. 1, 1960, p. 44.
6. Kubina H. și Pichta J., Z. anal. Chem., 72, 1927, p. 201.

Cordier P. şi Boutros, Bull. Soc. Chim., *9*, 1942, p. 218.
Lespagnol A., Merville R. şi Crouvy, Bull. soc. chim., 11, 1944, p. 543.
7. Sarudi I., Z. anal. Chem., *125*, 1945, p. 108.
Kallmann şi Pristera F., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *13*, 1941, p. 8.
Kesans A.. Z. anal. Chem., *128*, 1948, p. 215.
8. Zintl E. şi Rauch A., Z. anorg. u. allgem. Chemie, *146* 1925, p. 291.
Zintl E. şi Reinäcker G., Z. anorg. u. allgem. Chemie, *155*, 1926, p. 84.
Brintzinger H. şi Rodis F., Z. anorg. u. allgem. Chemie, *166*. 1927. p. 53.
9. Kny-Jones F. G., Analyst, *66*, 1941, p. 101.
10. Sproull R. C. şi Gettler A. O., Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. *13*, 1941, p. 462.
Wiegand C. J. W.. Lann G. H. şi Kalich P. V., Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. *13*, 1941, p. 912.
Leonard C. S., J. Pharmacol., *28*. 1926, p. 81—87.
Glassman B., Z. physiol. Chem., *172*, 1927, p. 300—309.
11. Fischer H. şi Leopold G., Angew. Chem., *47*, 1934, p. 685.
Fischer H., Angew. Chem., *50*, 1937, 919.
12. Mahr C., Ztschr. anal. Chem., *94*, 1933, p. 161.
Mahr C., Ztschr. anal. Chem., *97*, 1934, p. 96.
13. Fergusson W. C. şi Scot W. W., Standard Methods of Chemical Analyst, Ed. 4, tom. I, 577, New-York, 1927.
14. Teitelbaum M., Z. anal. Chem., *82*, 1930, 366—374.
15. Laporte C. E., J. pharm. chim., *28*, 1923, p. 304.
Rosmussen H. B., Jockerott K. A., şi Sckou S. A., Dansk Tidskr. Farm., 1, 1927, 291—403.
Aubrey P., J. pharm. chim., *25*, 1922, p. 15.
Cuny L. şi Poirot G., J. pharm. chim., *28*, 1923, p. 215.
16. Heinrichs H. şi Hertrich M., Chimie-Industrie, *14*, 1925, p. 696.
17. Malengreau F. si Delrue G., Arch. internat. med. exptl. *1*. 1924. p. 35—46.
18. Hubbard D. M., Ind. Eng. Chem. Anal., Ed. *12*, 1940, p. 768.

METODE DE MICRODOZARE A CALCIULUI BAZATE PE FORMAREA DE COLORANŢI AZOICI DERIVÎND DE LA 8-OXICHINOLINĂ

Prof. dr. V. Armeanu şi ing. Polixenia Costinescu

Unele elemente se pot doza colorimetric prin metode bazate pe formarea de coloranţi azoici.

L. Ilosvay şi N. Ilosvay (1889) [1] folosesc pentru prima oară un colorant azoic pentru dozarea nitritilor. F. Alten. H. Weinland şi L. Loofmann (1933) [2] folosesc coloranţi azoici pentru a doza indirect aluminiul cu oxina. F. Alten, H. Weinland şi K. Kurmies (1933) [3] dozează magneziul cu oxina pe care o trec apoi într-un colorant azoic. A. K. Babko si A. P. Filipenko (1951) [4] dozează zincul cuplînd 8-oxichinolina pusă în libertate cu acidul azo-benzen-sulfonic.

Autorii prezentei lucrări şi-au propus să extindă metodele de dozări bazate pe formarea de coloranţi azoici. la toate elementele care formează combinaţii complexe insolubile, cu amine aromatice sau cu componente de cuplare cum ar fi fenoli, naftoli şi derivaţii lor substituiţi, apoi piroli, indoli şi sisteme ciclice similare ; combinaţii cetonice alifatice sau compuşi cu grupă metilenică activă, avînd proprietatea de enolizare.

În primul caz, amina după ce a fost pusă în libertate din complex, se diazotează şi apoi se cuplează cu o componentă de cuplare potrivit aleasă. În cazul al doilea, se cuplează componenta de cuplare din combinaţia complexă, cu o sare de diazoniu a unei amine convenabile.

Mai practic este ultimul mod de lucru în care pentru separarea unui element sau a unui radical se foloseşte o componentă de cuplare, posedînd astfel o serie mai largă de reactivi pentru precipitare. Alt avantaj este că sarea de diazoniu se poate prepara dintr-o cantitate cunoscută a unei amine aromatice, la care se adaugă cantitatea calculată de acid azotos. Acidul azotos rămas liber după diazotare se poate descompune cu ajutorul ureei, evitîndu-se astfel pericolul unei diazotări a componentei de cuplare, care conţine grupe aminice.

La obţinerea sării de diazoniu trebuie să se ţină seamă de următoarele considerente : *1)* diazotarea să se producă repede ; *2)* să se evite utilizarea gheţei ; *3)* sarea de diazoniu să fie destul de stabilă ; *4)* să fie cît mai slab colorată şi *5)* să fie solubilă.

Durata diazotării nu este prea mare, deoarece se poate prepara sarea de diazoniu înainte de a începe dozările.

Coloranţii azoici avînd o intensitate mare de culoare, permit identificarea sau dozarea unor cantităţi foarte mici din elementul căutat. Metoda poate fi aplicată atît pentru dozarea metalelor, care pot forma atomul central al unei combinaţii complexe, cît şi pentru dozarea anionilor. De asemenea, această metodă permite determinări colorimetrice chiar la elementele, radicalii sau substanţele care nu dau reacţii de culoare.

Pentru instituirea metodelor colorimetrice bazate pe coloranţi azoici trebuie să se găsească : *1) componenta de cuplare* care să precipite complet ionii sau substanţa de identificat şi *2) sarea de diazoniu* care să corespundă condiţiilor arătate mai sus.

Amina sau componenta de cuplare folosită pentru precipitare trebuie să aibă proprietăţi specifice, pe cînd sarea de diazoniu cu care se cuplează, nu le are.

Aceste metode indirecte necesită separarea precipitatului din soluţie, care se poate face prin centrifugare, prin filtrare inversă sau prin filtrare directă din micropahare Emich. Se poate evita separarea precipitatului prin dozarea excesului de amină (sau a componentei de cuplare) într-o porţiune alicotă a soluţiei.

În lucrarea de faţă s-au pus la punct două metode colorimetrice pentru microdozarea calciului, utilizînd pentru precipitare drept componentă de cuplare, oxina, care se foloseşte de altfel curent pentru dozarea gravimetrică sau volumetrică a multor elemente [5,6 7 8]. Pentru formarea colorantului azoic s-a utilizat sarea de diazoniu a acidului sulfanilic, folosită şi de cercetătorii indicaţi mai sus, şi sarea de diazoniu a acidului gama, utilizată de noi pentru prima oară în acest scop.

S-au studiat condiţiile diazotării şi ale cuplării, în ceea ce priveşte timpul de diazotare, temperatura,

excesul de acid clorhidric sau acid azotos, raportul între componenta de cuplare şi sarea de diazoniu şi s-au stabilit condiţiile cele mai favorabile date mai jos.

Microdozarea colorimetrică a calciului prin cuplarea oxinei cu acidul sulfanilic diazotat

Ionii de calciu se precipită ca oxinat de calciu ; prin tratare cu acid clorhidric se pune în libertate oxina, iar aceasta, prin cuplare cu acidul sulfanilic diazotat, dă un colorant azoic roşu-portocaliu (acidul 8-oxichinolin-azo-benzen-sulfonic).

Modul de lucru. Soluţia de acid sulfanilic diazotat se prepară astfel : se dizolvă 0,1 g acid sulfanilic în 50 ml alcool etilic, se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat şi se completează cu apă la 100 ml. Într-un balon cotat de 100 ml se introduc 20 ml din această soluţie, se adaugă 1—2 ml azotit de sodiu 0,1 *M* şi se aduce cu apă distilată la semn.

Precipitarea oxinatului de calciu se face după Berg ; soluţia de analizat neutră, conţinînd 50—100 γ Ca în 5—10 ml, se introduce într-un pahar de 50 ml, se încălzeşte la circa 60°C, se tratează cu 2—5 ml amoniac 2 *n* şi apoi se adaugă 1—2 ml soluţie alcoolică de oxină 0,01 *M* ; se încălzeşte uşor pînă ce precipitatul devine cristalin. După răcire la 40—50°C se filtrează invers, printr-un tub de filtrare Jena G_1. Precipitatul se spală o dată cu apă caldă şi apoi cu apă rece pînă la reacţia negativă pentru oxină. Oxinatul de calciu se dizolvă în 2—3 ml acid clorhidric 2 *n*, la cald şi se trece într-un balon cotat de 50 ml ; 1 ml soluţie conţine 1—2 γ Ca. Într-un balon de 50 ml se introduc 5—30 ml soluţie (corespunzător la 5—60 γ Ca), se adaugă 5 ml acid sulfanilic diazotat, apoi 5 ml amoniac 1 : 4 şi se completează cu apă distilată la 50 ml. Se măsoară intensitatea culorii formate, imediat sau după un timp pînă la 24 ore.

Tabela 1

DETERMINĂRILE (VALORI MEDII) PENTRU CURBA ETALON

Nr. crt.	Concentraţia în calciu, Ca/50 ml	Fără filtru E_3, cm	Cu filtru E_3BG_7, cm (4 800 Å)
1	5	0,045	0,08
2	10	0,075	0,125
3	20	0,11	0,23
4	30	0,14	0,36
5	40	0,17	0,49
6	50	0,20	0,65
7	60	0,24	0,85

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatea $CaCl_2(S)$, luată în lucru, γ	Cantitatea de Ca dozată, γ	Cantitatea de Ca găsită, γ		Diferenţa Ca (Δ), γ		Eroare absolută $E_A = \frac{100\,\Delta}{S}$, %		Eroare relativă $E_R = \frac{100\,\Delta}{Ca}$, %	
			Fără filtru	Cu filtru 4 800 Å	Fără filtru	Cu filtru 4 800 Å	Fără filtru	Cu filtru 4 800 Å	Fără filtru	Cu filtru 4 800 Å
1	27,74	10	10,34	10,28	+0,34	+0,28	+1,22	+1,00	+3,40	+2,80
2	27,74	10	9,76	9,80	−0,24	−0,20	−0 86	−0,72	−2,40	−2,00
3	41,62	15	14,85	14,90	−0,15	−0,10	−0,36	−0,24	−1,00	−0,66
4	69,36	25	25,20	25,15	+0,20	+0,15	+0,28	+0,21	+0,80	+0,60
5	97,10	35	34,75	34,78	−0,25	−0,22	−0 25	−0,29	−0,71	−0,62
6	124,84	45	44,60	44,78	−0,40	−0,22	−0,32	−0,17	−0,88	−0,55
7	152,58	55	54,20	54,30	−0,80	−0,20	−0,52	−0,45	−1,45	−1,27

Se lucrează în mod analog cu mai multe probe, pentru trasarea curbei etalon (tabela 1, fig. 1).

Soluţia etalon de calciu se prepară din clorură de calciu p.a. Merck şi conţine 0,1 mg Ca la 1 ml.

Măsurătorile s-au efectuat cu fotocolorimetrul Lange IV şi s-a determinat extincţia atît în lumina albă cît şi cu filtrul verde-albastru BG_7 = 4 800 Å, pentru care extincţia este maximă. Alegerea filtrului colorat s-a făcut măsurînd extincţiile cu toate filtrele aparatului, la o soluţie de colorant corespunzătoare la 50 γ Ca în 50 ml soluţie, sub grosimea de 3 cm (fig. 2).

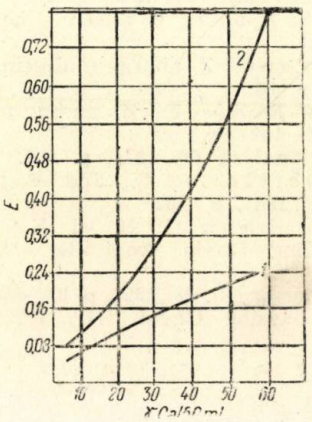


Fig. 1. Curbele etalon (de extincţie) ale colorantului (acidul 8-oxichinolin-azo-benzen-*p*-sulfonic): *1* — fără filtru ; *2* — cu filtru BG_7 (4800 Å).

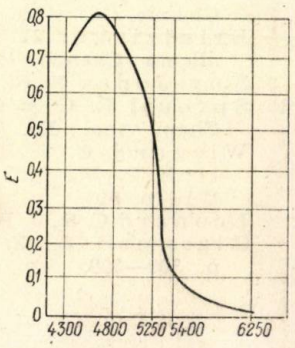


Fig. 2. Curba de culoare a colorantului (acidul 8-oxichinolin-azo-benzen-*p*-sulfonic).

S-a determinat sensibilitatea metodei, găsindu-se în condiţiile de lucru indicate 0,050 $[D]^2$, sau limita de diluţie $1 : 4.10^7$.

Cu metoda indicată s-au efectuat o serie de dozări de calciu în cantităţi variind de la 10 la 50 γ Ca, calculîndu-se erorile absolute şi relative. Rezultatele sînt date în tabela 2.

Eroarea mijlocie a fiecărei determinări este $e_m = \pm 0,42\%$ (fără filtru) şi $\pm 0,35$ (cu filtrul 4 800 Å) ; eroarea probabilă a fiecărei determinări este $e_p = \pm 0\,6745 \times 0,42 = \pm 0,28\%$ şi $\pm 0\,6745 \times 0\,35 = \pm 0,24\%$; eroarea mijlocie a mediei aritmetice este $E_m = \pm 0,16$ (fără filtru) şi $\pm 0,13\%$ (cu filtru) ; eroarea probabilă a mediei aritmetice este $E_p = \pm 0,6745 \times 0,161 = 0,11\%$ şi $E_p = \pm 0,6745 \times 0,132 = 0,09\%$.

În ultimele patru calcule s-a luat drept eroare Δ a fiecărei determinări, eroarea relativă procentuală E_R fiindcă fiecare determinare s-a făcut pe cantităţi variabile de substanţă. Este necesar să se raporteze toate erorile la aceeaşi cantitate iniţială. S-a ales raportarea la 100 mg calciu luat în analiză. E_R fiind deja calculată.

Microdozarea colorimetrică a calciului prin cuplarea oxinei cu acidul gama diazotat

Este tot o metodă indirectă de determinare a calciului, în care oxina pusă în libertate din complex se cuplează cu acidul gama (acidul 2,8,6-amino-naftol-sulfonic) diazotat, dînd un colorant roşu-portocaliu (acidul 8-oxichinolin-2-azo -8- naftol-6-sulfonic).

Modul de lucru. Soluţia de acid gama diazotat se prepară astfel : într-un balon de 100 ml se introduc 0,2392 (0,001 moli) acid gama, se adaugă o soluţie de carbonat de sodiu 2 *n* pînă la dizolvare şi se com-

pletează cu apă distilată. Se introduc: 20 ml din această soluție, 3 ml azotit de sodiu 0,1 *M* și 2 ml acid clorhidric 2 *n* într-un balon cotat de 100 ml și se completează cu apă distilată.

Ionii de calciu se precipită cu oxină, ca și în prima metodă, continuîndu-se la fel filtrarea, spălarea, dizolvarea precipitatului și aducerea la balon cotat de 50 ml.

Tabela 3

DETERMINĂRILE (VALORI MEDII) PENTRU CURBA ETALON

Nr. crt.	Concentrația în calciu Ca/50 ml	Fără filtru E_3, cm	Cu filtru E_3 BG_{12}, cm (4300 Å)
1	5	0,185	0,42
2	10	0,19	0,43
3	20	0,20	0,45
4	30	0,212	0,47
5	40	0,22	0,492
6	50	0,23	0,51
7	60	0,24	0,535
8	70	0,25	0,58
9	80	0,27	0,60

Într-un balon de 50 ml se introduc 5—40 ml soluție de analizat (corespunzătoare la 5—80 γ Ca), se adaugă 5 ml acid gama diazotat și 5 ml soluție de hidroxid de sodiu și se completează cu apă distilată; se măsoară intensitatea culorii formate imediat sau după un timp pînă la 24 de ore. Se lucrează în mod analog cu mai multe probe pentru a obține rezultatele necesare trasării curbei etalon (tabela 3, fig. 3).

Extincția maximă este dată de filtrul BG_{12} 4 300 Å, așa după cum se vede în fig. 4, determinările făcîndu-se la fel ca la metoda precedentă.

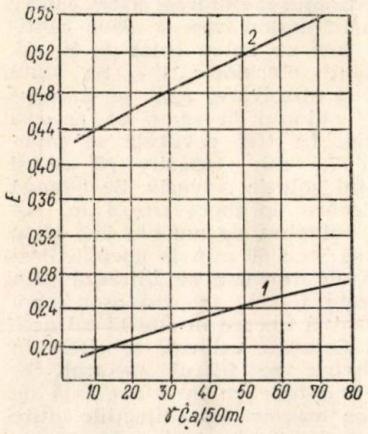


Fig. 3. Curbe etalon de extincție a colorantului (acidul 8-oxichinolin-2-azo-8-naftol-6-sulfonic: *1* — fără filtru; *2* — cu filtru BG_{12} (4300 Å).

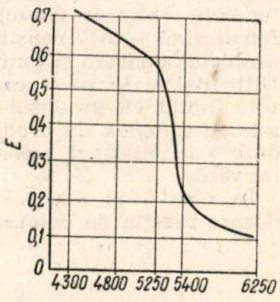


Fig. 4. Curba de culoare a colorantului (acidul 8-oxichinolin-2-azo-8-naftol-6-sulfonic).

S-a determinat sensibilitatea metodei, găsindu-se egală cu 0 085 $[D]^2$, avînd limita de diluție 1 : 2,3.10^7. S-au executat o serie de determinări ale căror rezultate sînt indicate în tabela 4.

Eroarea mijlocie a fiecărei determinări este $e_m = \pm 0{,}49\%$ (fără filtru) și $\pm 0{,}43\%$ (cu filtru 4 300 Å), eroarea probabilă este $e_p = \pm 0{,}32\%$ și $\pm 0{,}29\%$; eroarea mijlocie a mediei aritmetice este $E_m = \pm 0{,}18\%$ și $0{,}16\%$; eroarea probabilă a mediei aritmetice este $E_p = \pm 0{,}12\%$ și $\pm 0{,}11\%$.

Concluzii

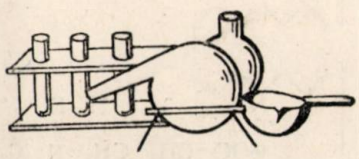
S-au elaborat două micrometode pentru determinarea calciului, bazate pe formarea de coloranți azoici derivind de la oxină.

Metoda de dozare în care se folosește drept componentă diazoică acidul sulfanilic este mai sensibilă decît cea care folosește acidul gama. Măsurătorile în lumină monocromatică complimentară fac posibilă dozarea de cantități mult mai mici de calciu.

Institutul de Petrol, Gaze și Geologie
Laboratorul de Chimie anorganică
Lucrarea comunicată în Sesiunea științifică din 19.XII.1958.

Tabela 4

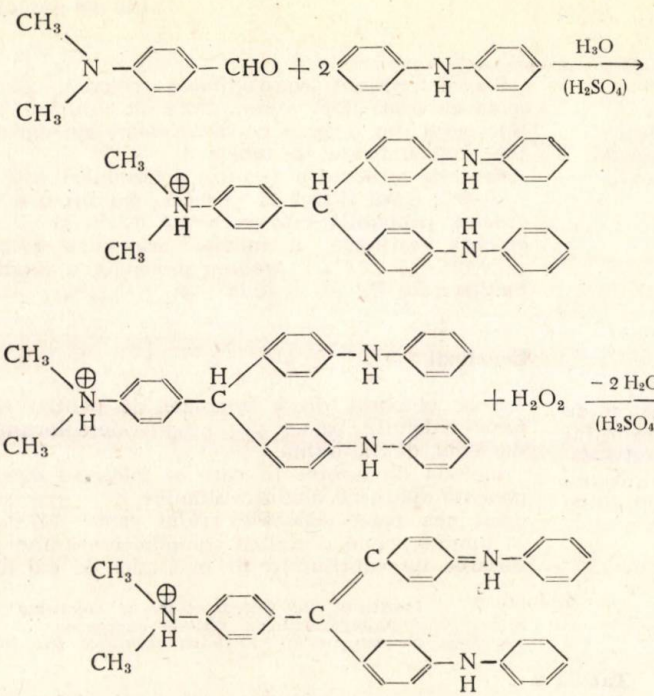
Nr. crt.	Cantitatea $CaCl_2$(S) luată în lucru γ	Cantitatea de Ca dozată, γ	Cantitatea de Ca găsită, γ		Diferența Ca (Δ), γ		Eroare absolută $E_A = \frac{100\,\Delta}{S}$, %		Eroare relativă $E_R = \frac{100\,\Delta}{Ca}$, %	
			Fără filtru	Cu filtru 4 300 Å	Fără filtru	Cu filtru 4 300 Å	Fără filtru	Cu filtru 4 300 Å	Fără filtru	Cu filtru 4 300 Å
1	27,74	10	10,25	9,80	+0,25	−0,20	−0,90	−0,72	+2,50	−2,00
2	27,74	10	10,35	9,88	+0,35	−0,12	+1,25	−0,43	+3,50	−1,20
3	41,62	15	15,32	15,20	+0,30	+0,20	+0,72	+0,48	+2,00	+1,33
4	69,36	25	25,32	26,84	+0,82	+0,80	+1,18	+1,15	+3,28	+3,20
5	97,10	35	34,68	34,80	−0,32	−0,20	−0,32	−0,20	−0,91	−0,56
6	124,84	45	44,50	44,52	−0,50	−0,48	−0,40	−0 30	−1,11	−1,06
7	152,58	53	54,70	54,65	−0,30	−0,35	−0,35	−0,22	−0,54	−0,63



V. Pelloni și M. Sterescu : **O nouă dozare fotometrică a difenilaminei din fenotiazină**

Pentru dozarea difenilaminei din diferite amestecuri (explozive, atmosferă etc.) s-au găsit suficiente indicații. Dozarea difenilaminei din fenotiazină brută constituie însă o problemă delicată și puțin studiată. Dificultatea, în acest caz, o constituie faptul că produsul este un amestec complex de produse de oxidare a fenotiazinei, colorat puternic în verde.

În acest caz s-a folosit pentru dozare reacția de culoare a difenilaminei cu *p*-dimetil-amino-benzaldehida, în prezență de oxidanți, care decurge conform schemei :



Pentru stabilirea curbei etalon de extincție s-a dizolvat 0,09 g fenotiazină pură *) și 0,01 g difenilamină în 100 ml amestec hidralcoolic (20 ml alcool metilic + 80 ml apă), în balon cotat. Soluția se centrifughează și se filtrează. Se iau în lucru volume corespunzătoare la 25—100 γ difenilamină. Volumele se aduc la 2 ml cu soluție hidrometanolică. Se adaugă cîte 2 ml acid sulfuric 10 *n*, 4 ml relativ **) și 6 picături apă oxigenată (5 ml apă + 2 picături perhidrol). Extincțiile se citesc după 20 min pe filtrul spectral S_{57} (570 mμ), în cuva de 1 cm, față de apă ca martor.

Difenilamina din proba de analizat se dozează după aceeași tehnică : 0,1 g fenotizină brută se dizolvă în 100 ml soluție hidro-metanolică. Se lucrează mai departe așa cum s-a arătat la stabilirea curbei etalon de extincție. Extincția citită se raportează la curba etalon.

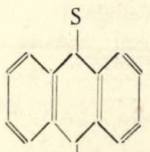
Eroarea metodei este de ± 5%.

*) Se va folosi o fenotiazină care nu dă reacția pentru difenilamină, în condițiile cerute F.R. ed. VII.

**) 38 ml acid sulfuric ($d = 1{,}84$) se amestecă cu 37 ml apă, se lasă să se răcească și se dizolvă 0,125 g *p*-dimetil-amino-benzaldehidă.

M. Sterescu, M. Popa și H. Aftalion : **Dozarea fotometrică a clorhidratului esterului β-dietil-amino etilic al acidului fenotiazin-10-carboxilic (Novazin)**

Novazina este un medicament din grupa spasmoliticelor, cu următoarea formulă de structură :



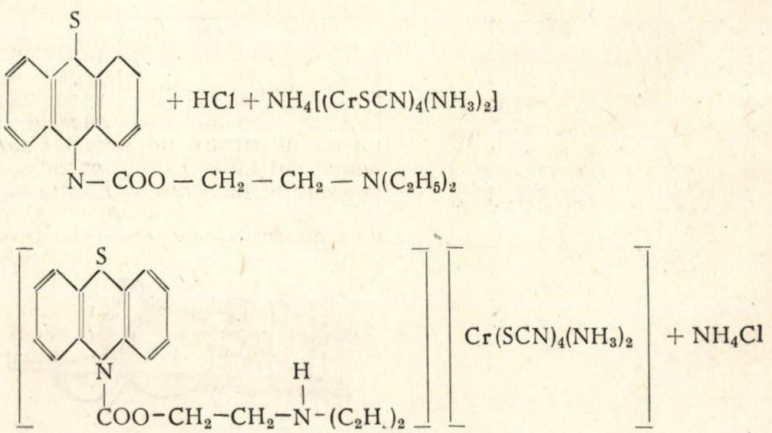
HCl

Dintre metodele de dozare experimentate, metoda fotometrică s-a dovedit cea mai rapidă și mai specifică. Metoda se bazează pe precipitarea cu reinekat de amoniu în mediu de acid clorhidric. Precipitatul obținut se dizolvă în acetonă, iar soluția colorată se citește la fotometru.

Pentru stabilirea curbei etalon de extincție se cîntăresc exact 0,025 g Novazin etalon care se aduc cantitativ într-un balon cotat de 50 ml, cu acid clorhidric 1%. Se agită pînă la dizolvare, apoi se completează balonul la semn cu aceeași soluție. În trei eprubete se pipetează 7,5 ml, respectiv 15 ml și 22,5 ml soluție Novazin. Se adaugă în fiecare eprubetă cîte 4 ml soluție reinekat de amoniu 2% și se lasă să stea 60 min la gheață. Precipitatele formate se filtrează prin creuzete IG_4 la un vid ușor, apoi se dizolvă fiecare în cîte 15 ml acetonă. Soluțiile colorate se citesc la fotometru pe filtrul spectral S_{53} (530 mμ) în cuva de 1 cm, față de apă ca martor. Cu extincțiile citite se trasează curba etalon de extincție.

Dozarea fotometrică a Novazinei substanță se poate aplica cu rezultate bune la fiole și comprimate. În cazul comprimatelor se cîntărește exact o cantitate de pulbere de

Reacțiile care au loc sînt :



comprimate echivalentă la 0,025 g Novazin. Pulberea se aduce cantitativ într-un balon cotat de 50 ml şi se completează la semn cu acid clorhidric 1%. Se agită şi se filtrează. În cazul fiolelor, se pipetează un volum de soluţie injectabilă echivalentă la 0,025 g Novazin, într-un balon cotat de 50 ml. Balonul se completează la semn cu acid clorhidric 1%.

15 ml soluţie din comprimate sau din fiole se tratează cu 4 ml soluţie de reinekat de amoniu şi se procedează mai departe ca la stabilirea curbei etalon.

Extincţiile obţinute se raportează la curba etalon. Eroarea metodei este ± 3%.

R. Vasiliev, V. Scîntee, I. Chialda : **Dozarea piramidonului în mediu neapos**

Piramidonul, fiind una din bazele organice la a cărei dozare se întîmpină dificultăţi, a constituit obiectul de studiu a numeroşi cercetători.

Întrucît metodele de dozare în mediu neapos au deschis noi posibilităţi în analiza medicamentului, ne-am îndreptat cercetările în acest domeniu, cu scopul de a stabili condiţiile unei tehnici de dozare mai simple cu rezultate precise.

Dintre metodele de dozare în mediu neapos, cunoscute în literatură pentru această substanţă, citäm : metoda aminometrică preconizată de Poethke şi Horn, metodele în mediu de acid acetic la diferiţi indicatori, cum şi metoda care foloseşte ca mediu acid acetic şi benzen.

Metoda propusă de noi este următoarea : se cîntăresc la balanţa analitică 0,30—0,40 g piramidon, se aduc într-un flacon de titrare de 100 ml, se dizolvă în 20 ml cloroform, se adaugă 3—4 picături soluţie roşu de metil (0,10% în cloroform) şi se titrează cu o soluţie de acid percloric 0,10 *n* în dioxan pînă la virajul indicatorului de la galben la roşu violet (echivalent = 0,02313 g).

Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea luată în lucru, g	Cantitatea găsită, %	Eroarea faţă de *M*
1	0,2999	99,95	+0,05
2	0,3014	99,90	0,00
3	0,3102	99,88	−0,02
4	0,3501	99,87	−0,03
5	0,2802	99,77	−0,13
6	0,3052	99,85	−0,05
7	0,3056	100,00	+0,10
8	0,3542	99,98	+0,08
9	0,4062	99,91	+0,01
10	0,4106	99,89	−0,01
11	0,3941	99,95	+0,05
12	0,4047	99,87	−0,03

$M = 99{,}90$; $S_M = \pm 0{,}018$; $S = \pm 0{,}062$;

$\alpha = 0{,}95$; $t_\alpha = 2{,}26$; $A\% = 99{,}90 \pm 0{,}04$

Pentru verificarea exactităţii metodei, am folosit tehnica de dozare potenţiometrică cu observarea concomitentă a virajului indicatorului. În acest scop am utilizat un potenţiometru cu tuburi electronice (Orion), cu electrozi de sticlă şi calomel saturat.

Rezultatele obţinute, înscrise în grafic, arată că virajul indicatorului coincide cu incrimentul maxim de potenţial.

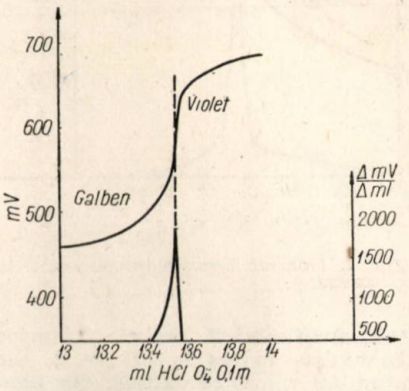


Fig. 1. Dozarea piramidonului în $CHCl_3$ cu $HClO_4$ în prezenţa roşului de metil.

Cercetările noastre au arătat că metoda poate fi aplicată la dozarea piramidonului ca atare, cît şi din amestecuri ce conţin săruri de alcaloizi, cafeină, alţi derivaţi purinici şi derivaţi barbiturici.

Institutul de Cercetări Farmaceutice şi Controlul medicamentelor

R. Vasiliev, E. Şişman, M. Jecu, I. Chialda : **Contribuţii la dozarea unor săruri alcaline organice în mediu neapos**

Pentru dozarea sărurilor alcaline organice în mediu neapos, se cunosc mai multe metode : potenţiometrice, amperometrice, la înaltă frecvenţă sau la diferiţi indicatori. Ca medii de titrare se folosesc diverşi dizolvanţi : acid acetic, acetonă, acetonă şi alcool metilic, acid acetic şi cloroform etc.

Unele farmacopei — printre care şi F.R.VII — prevăd pentru dozarea sărurilor alcaline organice o tehnică acidimetrică, folosind ca mediu de titrare un sistem bifazic nemiscibil (apă şi eter), ca în cazul benzoaţilor de sodiu şi de litiu şi al salicilatului de litiu. Acest procedeu prezintă inconveniente la sezisarea virajului indicatorilor folosiţi datorită prezenţei eterului.

Bazaţi pe unele cercetări anterioare, am reuşit să stabilim un procedeu avantajos de dozare a sărurilor alcaline organice şi să înlăturăm inconvenientele arătate.

Tehnica prescrisă de noi este următoarea : se cîntăresc la balanţa analitică 1,5—2 mvali de sare organică, se aduc într-un flacon de titrare, se dizolvă în 20 ml alcool metilic, se adaugă aproximativ 2 g fenol, 3 picături soluţie indicator albastru de timol (0,5% în alcool metilic) şi se titrează cu o soluţie 0,1 *n* de acid percloric în dioxan pînă la virajul indicatorului de la galben la roz (1 ml $HClO_4$ 0,1 *n* corespunde la 0,1 mvali de substanţă).

La calcule se ţine seama de alcalinitatea liberă a substanţei analizate, procedînd conform indicaţiilor din farmacopee.

Rezultatele obţinute prin această tehnică sînt cele înscrise în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Denumirea substanţei	$A\% = M \pm t_\alpha \cdot S_M$ pentru $n = 12$; $\alpha = 0{,}95$
1	Acetat de sodiu	99,80 ± 0,09
2	Benzoat de sodiu	99,85 ± 0,10
3	Benzoat de sodiu din cafeină cu benzoat de sodiu	52,05 ± 0,11
4	Benzoat de litiu	99,70 ± 0,09
5	Salicilat de sodiu	99,61 ± 0,09
6	Salicilat de litiu	99,87 ± 0,07
7	Luminal sodic	99,24 ± 0,04
8	Medinal	99,78 ± 0,04
9	Evipan sodic	99,15 ± 0,13

Motivele care ne-au determinat să alegem această tehnică sînt următoarele : sărurile studiate de noi sînt solubile în alcool metilic, care este un dizolvant uşor accesibil ; acizii care se obţin prin deplasare (acetic, benzoic etc.) sînt solubili în alcool metilic.

Acidul percloric folosit ca titrant se comportă ca un acid tare şi în mediu de alcool metilic, pe cînd constanta de disociere globală pentru acizii deplasaţi din sărurile alcaline organice studiate de noi scade apreciabil (aproximativ 10^5 ori). Aceasta favorizează raportul dintre constanta de disociere a acidului deplasat şi cea a acidului titrant, mărindu-se astfel precizia rezultatelor dozării.

Adaosul de fenol este indicat în special la dozarea acetaţilor, avînd proprietatea de a sensibiliza virajul indicatorului la punctul de echivalenţă.

Verificarea potenţiometrică, cu o concomitentă urmărire a virajului indicatorului, a arătat coincidenţa dintre inflexiunea curbei potenţiometrice şi virajul indicatorului (fig. 1—3).

Metoda propusă de noi poate fi aplicată la dozarea sărurilor de potasiu, sodiu, amoniu, litiu, a acizilor carboxilici şi necarboxilici solubili în alcool metilic şi este mai avantajoasă decît metodele prescrise în F.R.VII pentru dozarea benzoaţilor şi a unor salicilaţi alcalini.

Institutul de Cercetări Farmaceutice şi Controlul medicamentelor

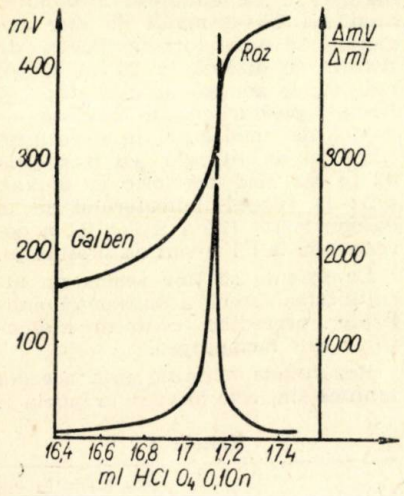


Fig. 1. Dozarea acetatului de sodiu în metanol.

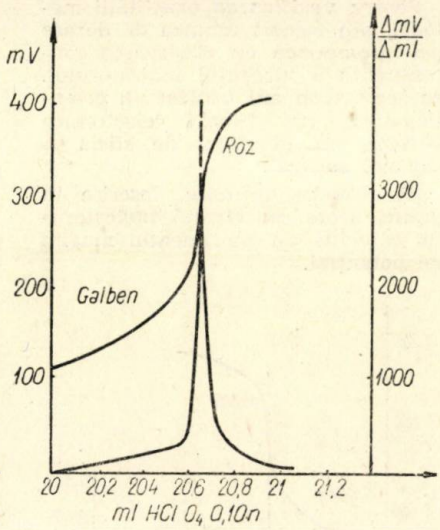


Fig. 2. Dozarea benzoatului de sodiu în metanol.

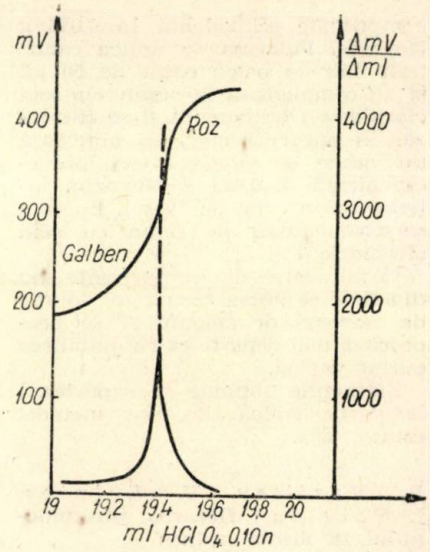


Fig. 3. Dozarea luminalului sodic în metanol.

R. Socolovschi : **Determinarea colorimetrică a bismutului şi plumbului din cupru şi alame**

Bismutul şi plumbul fiind insolubile în cuprul solid sînt impurităţi periculoase pentru toate mărcile de cupru şi alamă. Ele sînt vizibile la microscop sub formă de incluziuni sau pelicule. În special bismutul formează pelicule extrem de fragile şi uşor fuzibile, în jurul grăunţilor, chiar la un conţinut de numai cîteva miimi de procent.

Metodele obişnuite pentru dozarea bismutului şi plumbului din cupru şi alame sînt în general metode bazate pe separarea acestor două elemente prin precipitare.

Pentru plumb se mai poate folosi depunerea prin electroliză sub formă de PbO_2 şi determinarea polarografică în mediu de KCN şi NaOH.

Toate metodele necesită, în cazul dozării bismutului şi plumbului ca microimpurităţi cantităţi mari de metal sau aliaj. Cu excepţia metodei polarografice, toate metodele necesită şi un timp îndelungat pentru execuţie.

De aceea ne-am propus să găsim o metodă rapidă şi suficient de sensibilă pentru determinarea bismutului şi plumbului ca micro impurităţi din cupru şi alame. Ca metodă de separare şi concentrare am folosit extracţia cu ditizonă în cloroform. Ditizonaţii respectivi separaţi în prealabil la un anumit *p*H se determină apoi pe cale colorimetrică.

Principiul metodei propuse : Dizolvarea probei se face în HNO_3. Se complexează cu citrat, elementele precipitabile cu NH_4OH şi cu KCN, elementele grupei zincului. În aceste condiţii la *p*H = 7,5 = 8 se pot extrage Pb^{2+} şi Bi^{3+}. Stînjenesc ionii Tl^{+} şi Sn^{2+} ; dintre aceştia Tl^{+} lipseşte, iar Sn^{2+} este oxidat la valenţa superioară în timpul dizolvării probei. Ulterior Bi^{3+} este extras la *p*H = 2, iar plumbul rămas se extrage din nou, evitîndu-se excesul de ditizonă.

Reactivi

Acid azotic d = 1,4
Acid azotic n
Citrat de amoniu 40%
Amoniac concentrat
Amoniac 10%
Cianură de potasiu 20%
Soluţie de roşu de fenol 0,1% în alcool.

Soluţie de ditizonă în cloroform { 0,03 g ditizonă în 1 l cloroform ; 0,01 g ditizonă în 1 l cloroform

Soluţie etalon de Bi : 5 γ Bi/ml şi HNO_3 0,01 n.

Soluţie pentru extracţia plumbului : 30 ml KCN 5% + 15 ml citrat de amoniu 5% + 5 ml NH_4OH conc. + 450 ml H_2O *).

Soluţie de spălare : 10 ml KCN 5% + 5 ml NH_4OH conc. + 500 ml H_2O.

Observaţii :

1) Soluţia de ditizonă se purifică după datele din literatură *).

2) Toţi reactivii utilizaţi vor fi p.a., iar acidul azotic „sine plumbo". Cu excepţia cianurii de potasiu, toţi reactivii menţionaţi se purifică iniţial prin agitare cu soluţie de ditizonă.

Modul de lucru : 1 g probă se tratează cu o cantitate (cît mai mică) de HNO_3 (d = 1,4). Soluţia limpede (la nevoie se filtrează) se încălzeşte pentru eliminarea vaporilor nitroşi, se adaugă puţină apă, apoi 35 ml citrat de amoniu şi amoniac concentrat pînă aproape de neutralizare. Soluţia se răceşte la temperatura camerei şi se tratează cu KCN, adăugată în porţiuni mici, sub continuă agitare, pînă la complexarea totală a cuprului şi zincului. Soluţia devine colorată în galben. Se mai adaugă 1 ml soluţie de cianură şi două picături de soluţie de roşu de fenol. Soluţia este colorată în roşu ; în caz contrar se mai adaugă amoniac pînă la virajul indicatorului. Soluţia astfel obţinută este adusă cantitativ într-o pîlnie de separare şi supusă extracţiilor repetate cu soluţie cloroformică de ditizonă, pînă cînd ditizona nu se mai colorează în roşu.

Extractele cloroformice culese într-o altă pîlnie de separare se agită cu 10 ml HNO_3 n. În aceste condiţii bismutul şi plumbul eliberaţi din ditizonaţi trec în faza apoasă, iar stratul cloroformic îşi reia culoarea verde iniţială. Stratul cloroformic se separă, soluţia se aduce la *p*H = 2 cu NH_4OH 10% folosind ca indicator roşu de crezol (sau albastru de timol sau hîrtia de tropeolină, a cărei coloraţie violetă iniţială trece în roşiatică). Soluţia se agită din nou cu o soluţie de ditizonă în cloroform mai diluată (0,01 g ditizonă 1 l cloroform), adăugate în porţiuni mici cu ajutorul unei biurete. Extractele cloroformice de culoare galben portocalie se adună într-o eprubetă colorimetrică cu dop şlefuit. Extracţia se continuă pînă cînd ultima porţiune de ditizonă rămîne verde. În eprubetă se continuă adăugarea de soluţie cloroformică de ditizonă pînă la obţinerea unei nuanţe cenuşii. Într-o a doua eprubetă colorimetrică identică cu prima, se adaugă aceeaşi cantitate de soluţie cloroformică de ditizonă şi se titrează cu soluţia etalon de azotat de bismutil pînă la obţinerea unei coloraţii identice în ambele eprubete.

*) Babko A. K., Filipenko A. T., Analiza colorimetrică, IDT, vol. II. p. 309, 1951.

Se ştie că amestecul de ditizonat de bismut portocaliu şi de ditizonă verde are o colorație care variază de la verde la roşu în funcție de cele două componente. La concentrații egale ale acestora amestecul are culoarea cenuşie, extrem de sensibilă la variații de concentrație *). Soluția rămasă de la separarea bismutului se neutralizează cu NH_4OH în prezența hîrtiei de turnesol şi se adaugă 20 ml soluție pentru extracția plumbului **). Se picură din biuretă sub continuă agitare soluția de ditizonă în cloroform (0,03 g ditizonă 1 l cloroform) pînă la obținerea unei nuanțe violete (ditizonă liberă în exces). Stratul cloroformic se separă şi se agită într-o altă pîlnie de separare cu 30 ml soluție de spălare. Se separă din nou şi se mai agită o dată cu soluția de spălare. Se obține coloranția roză a ditizonatului de plumb, liber de ditizonă. Acesta se adună într-un balon cotat şi se aduce la semn cu cloroform. Se determină valoarea extincției cu fotometrul Pulfrich folosind filtrul verde. Din curba etalon, stabilită în aceleaşi condiții de lucru, se deduce cantitatea de plumb prezentă.

În tabela 1 dăm cîteva rezultate comparative după metoda propusă (MP) şi metodele uzuale: STAS 1706—50 şi STAS 2960—51.

Tabela 1

Materialul	Bi, %		Pb, %	
	Metoda propusă	STAS	Metoda propusă	STAS
Cu 9	1.10^{-3}	9.10^{-4}	$4.7.10^{-3}$	$4.4.10^{-3}$
Cu 9	9.10^{-4}	9.10^{-4}	$3.5.10^{-3}$	3.10^{-3}
Am 70	9.10^{-4}	$1.1.10^{-3}$	$1.7.10^{-2}$	2.10^{-3}
Am 70	1.10^{-3}	$1.2.10^{-3}$	$4.3.10^{-3}$	$5.8.10^{-3}$
Am 90	9.10^{-4}	9.10^{-4}	8.10^{-3}	$7.2.10^{-3}$

Diferențele mai mari se explică prin faptul că cele două elemente din cauza insolubilității nu au distribuție uniformă în materialul cercetat.

Concluzii

1) Metoda propusă permite separarea rapidă a urmelor de bismut şi plumb de masa metalului de bază.

2) Separarea bismutului de plumb se poate realiza în condiții optime, dată fiind diferența mare de *p*H la care se fac extracțiile.

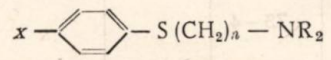
3) Metoda este economică; ea necesită cantități mici de reactivi, cloroformul putînd fi reutilizat după distilare.

4) Deoarece se iau în lucru cantități mici de cupru sau alamă, metoda permite descoperirea defecțiunilor locale legate de neomogenitatea materialului cercetat.

*) Grubitsch, Sinigoj, Z. anal, Chem. 114, 30, 1938.
**) Prihnia V. M., Zavod Lab. 8, 283, 1939.

N. Wassermann, M. Călărăşanu şi R. Waitman: **Arilaminoalchiltioeteri**

În cadrul Institutului de Cercetări Chimico-Farmaceutice s-a realizat sinteza unei serii de aminotioeteri cu structura



x = H,Cl,O Alchil,—$COCH_3$ etc.;
NR_2 = amină secundară;
n = 2 sau 3;
pentru cercetări farmacodinamice şi fizico-chimice.

Prepararea acestor noi derivați s-a făcut prin condensarea tiofenolilor para-substituiți cu cloruri de dialchilamino-alchil, în soluție xilenică, în prezența amidurii de sodiu.

De exemplu, utilizînd 2-piperidilcloretanul drept clorură de aminoalchil s-au obținut arilaminoalchiltioeterii prezenți în tabela 1.

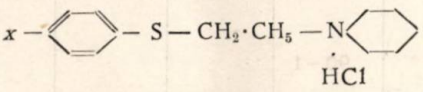


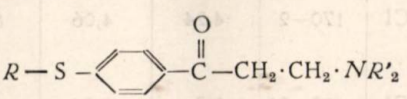
Tabela 1

Produs nr.	x	p. t. °C	Analiza						Recrist. din:
			Găsit			Teoretic			
			N%	S%	Cl%	N%	S%	Cl%	
CF 834	~H	186–8	5,42	12,56	13,63	5,42	12,42	13,78	Izopropanol
CF 835	~Cl	210–12	4,91	10,6	23,93	4,79	10,95	24,30	Izopropanol
CF 836	~OC_2H_5	179–82	4,7	10,5	11,55	4,65	10,61	11,77	Izopropanol
CF 837	~$CO.CH_3$	185–8	4,69	10,64	11,67	4,67	10,68	11,85	Izopropanol

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice București

N. Wassermann, M. Călărăşanu şi R. Waitman: **Beta-aminocetone derivate de la aralchiltioeteri**

S-a urmărit sinteza unor derivați din seria:

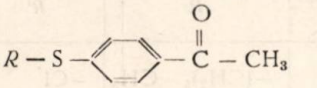


în care R este n-alchil, cicloalchil, fenil

—NR'_2 = amine secundare

pentru cercetări farmacodinamice şi fizico-chimice.

Prin condensarea *p*-mercaptoacetofenonei cu o halogenură de alchil în exces, în prezența amidurii de sodiu, s-au obținut 4-acetilfenil (alchiltioeteri, izolați prin distilare în vid şi recristalizări repetate:



Aceleaşi cetone s-au obținut şi prin condensarea Friedel Crafts a alchil-fenil-tioeterilor cu clorură de acetil în prezența $AlCl_3$. Condensarea Mannich a acestor cetone cu para-formaldehidă şi clorhidrați de amine secundare s-a dovedit a fi complexă, izolîndu-se mai mulți produşi în funcție de solvent şi condiții de reacție.

Identificarea acestora s-a făcut prin comparație cu aminocetonele obținute prin reacția Friedel Crafts a alchil-feniltioeterilor cu clorură de beta-clorpropionil urmată de condensarea cu amine secundare.

S-au preparat şi caracterizat beta-clor şi beta-aminocetonele din tabela 3.

Tabela 2

Produs nr.	R	pf. °C %	p.t. °C %	S %		Recrist. din
				găsit	teoretic	
CF 832	~$(CH_2)_5$~CH_3	$172–5^0/_{0,7}$ mm	39–41	13,21	13,58	Alcool etilic diluat
CF 839		$174–8^0/_{0,6}$ mm	72–73	13,78	13,61	Alcool etilic

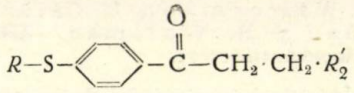
N. Wassermann, M. Călărăşanu şi R. Waitman: **Beta-aminocetone heterociclice**

În dezvoltarea planului de cercetări de derivați ai tioeterilor au fost sintetizate beta-aminocetone substituite la heterociclii conținînd atomi de sulf, în poziția para față de acesta.

Au fost preparați derivați ai dibenzotiofenului (I), tiantrenului (II), fenoxatinei (III) şi fenotiazinei (IV).

Prin condensarea Friedel Crafts a clorurii de beta-clorpropionil cu heterociclii menționați, în prezența clorurii de aluminiu, nu se obțin produşi monosubstituiți decît cu dibenzotiofenul şi *N*.acil-fenotiazina, chiar dacă reactanții sînt în proporție stoechiometrică. Produşii doriți se obțin lucrînd cu un exces de tiantren sau fenoxatină.

Tabela 3



Produs nr.	R	R'	Sarea	p.t. °C	N%		S%		Cl%		Recrist. din:
					găsit	teoretic	găsit	teoretic	găsit	teoretic	
	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-Cl$		73–4							
CF 894	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-N$	HCl	145–7	3,74	3,69	8,55	8,45	9,27	9,35	izopropanol
CF 903	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-N$ O	HCl	157–9	3,8	3,76	8,7	8,62	9,6	9,53	izopropanol
CF 905	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-N(C_2H_5)_2$	HCl	119–20	3,8	3,91	8,77	8,91	10,06	9,9	acetonă
CF 906	$-(CH_2)_5-CH_3$	$-N(C_3H_7)_2$	HCl	78–80	3,54	3,63	8,13	8,3	9,3	9,18	eter etilic M.E.C.
	$-C_6H_5$	$-Cl$		90–1							
CF 893	$-C_6H_5$	$-N$	—	81–3	4,16	4,22	9,76	9,67			eter de petrol
CF 896	$-C_6H_5$	$-N$ O	—	97–9	4,15	4,36	9,95	9,61			izopropanol
CF 897	$-C_6H_5$	$-N(CH_3)_2$	HCl	162–3	4,24	4,27	9,8	9,77	10,84	10,81	eter de petrol
CF 898	$-C_6H_5$	$-N(C_2H_5)_2$	HCl	124–6	3,7	3,93	9 2	9,00	10,3	9,96	eter etilic
CF 899	$-C_6H_5$	$-N(C_3H_7)_2$	HCl	80–1	3,59	3,64	8,40	8,35	9,17	9,23	
	$-C_6H_4-CH_3$	$-Cl$		78–81							
CF 824	$-C_6H_4-CH_3$	$-N$	HCl	170–2	4,24	4,06	8,5	9,37	9,7	10,37	izopropanol
CF 911	$-C_6H_4-CH_3$	$-N$ O	HCl	189–91	3,9	3,84	8,81	8,4	9,36	9,74	izopropanol
CF 912	$-C_6H_4-CH_3$	$-N(C_2H_5)_2$	HCl	90–2	3,84	4	9,06	9,18			acetonă
CF 913	$-C_6H_4-CH_3$	$-N(C_3H_7)_2$	HCl	112–4	3,59	3,7	8,36	8,48	9,29	9,38	acetonă

Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice Bucureşti

Menţionăm că tendinţa mare de dehidroclorurare a beta-clorocetonelor monosubstituite de la (II) şi (III) nu a permis izolarea acestora în puritate satisfăcătoare pentru analiză şi caracterizare.

În aceste cazuri s-a folosit la condensarea cu amine soluţiile purificate ale extractelor produselor reacţiei Friedel Crafts, care conţineau şi heterocicli nereacţionaţi.

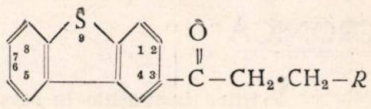
Aminele au fost fost purificate prin salifiere şi reprecipitare.

Poziţiile substituite au fost considerate prin analogie cu acetilderivaţii.

Condensarea clorocetonelor cu aminele secundare s-a făcut în benzen sau eter etilic anhidru, la reflux, în raport molar 1 : 2, urmată de purificare prin salifieri şi recristalizări pînă la punct de topire constant. Au fost preparaţi următorii produşi noi (tabela 4—6).

Tabela 4

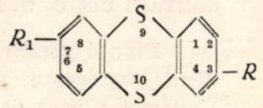
Derivaţi de dibenzotiofen



Produs nr.	R	Sarea	p.t. °C	Analiza						Obs.
				Găsit			Teoretic			
				N%	S%	Cl%	N%	S%	Cl%	
CF 811 A	Cl	—	188–90	—	12,18	11,42	—	11,67	12, 9	Dehidroclorurare la purificare
CF 895	$-N(CH_3)_2$	HCl	90– 1	4,4	9,9	11,09	4,33	10,03	11,08	
CF 888	$-N(C_2H_5)_2$	HCl	120– 1	4,04	9,42	10,7	4,24	9,72	10,74	
CF 811		HCl	185– 6	3,86	8,24	9,05	3,89	8, 9	9,85	
CF 887		HCl	198–200	3,91	8,92	9,76	3,87	8,86	9,79	

Tabela 5

Derivaţi de tiantren



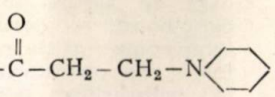
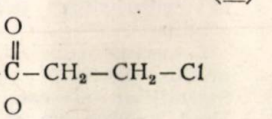
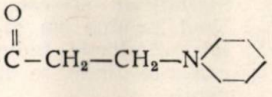
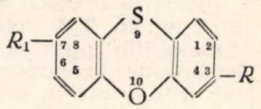
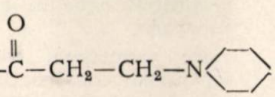
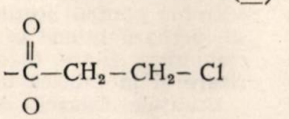
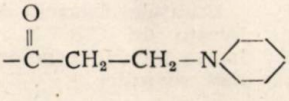
Produs nr.	R	R_1	Sarea	p.t. °C	Analiza						Obs.
					Găsit			Teoretic			
					N%	S%	Cl%	N%	S%	Cl%	
CF 812		H	HCl	209–10	3,66	16,52	8,53	3,58	16,40	9,06	
CF 814 A		$R_1 = R$	—	145–6	—	16,78	15,77	—	16,12	17,8	Dehidroclorurare la purificare
CF 814		$R_1 = R$	2HCl	195–6	4,7	11,1	12,39	4,93	11,29	12,49	

Tabela 6

Derivaţi de fenoxatiină



Produs nr.	R	R_1	Sarea	p.t. °C	Analiza						Obs.
					Găsit			Teoretic			
					N%	S%	Cl%	N%	S%	Cl%	
CF 809		H	bază	167–8	4,13	9,43	—	4,12	9,45	—	
CF 808 A		$R_1 = R$	—	155–6	—	8,52	17,66	—	8,42	18,4	
CF 808		$R_1 = R$	bază	116–7	5,98	6,61	—	5,83	6,67	—	

Printre inovațiile în curs de generalizare în sectorul industriei de medicamente se numără și capișoanele de încălzire electrică cu rezistență realizate de un colectiv de la I.C.C.F.

Capișoanele sînt confecționate dintr-o împletitură de vată de sticlă sub formă de emisferă, în interiorul căreia se găsește o rezistență electrică. Rezistența servește la încălzitul baloanelor de sticlă cu lichide inflamabile. Inovația este în curs de generalizare la laboratoarele de chimie din întreprinderi și institute.

O inovație în curs de generalizare deosebit de interesantă este aceea de la Uzina de acid sulfuric și superfosfat de la Năvodari. Inovația constă în aplicarea unui procedeu de sudare a țevilor de fontă fără a fi demontate. Prin acest sistem se reduce simțitor timpul de executare a sudurilor la țevile răcitoarelor de la secția acid sulfuric. Inovația se află în curs de aplicare la toate fabricile de acid sulfuric care folosesc țevi de fontă la răcitoarele tubulare.

La aceeași întreprindere se aplică inovația pentru schema comenzii și interblocării automate a procesului de dozare a apatitei și a acidului sulfuric — adaptate la cerințele secției de superfosfat și inovația pentru confecționarea și calibrarea termoelementelor pentru releele termice ale demaroarelor venite din import. Ultima este pe punctul de a se generaliza în toate sectoarele de întreținere a utilajului energetic echipat cu demaroare tip P321, P421, P521.

NOUTĂȚI DIN U. R. S. S.

Planul general al conductei de petrol pentru aprovizionarea Republicii Democrate Germane, R.P. Poloniei, R.P. Ungariei și a R. Cehoslovaciei a fost definitivat. Conducta are o lungime de circa 4 000 km și transportă țițeiul de la regiunea petroliferă din apropierea orașului Kuibîșev. Conducta se ramifică în Bielorusia ; partea nordică a conductei este destinată transportului în R.D.G. și R.P.P. iar ramificația sudică va aproviziona R.P.U. și R. Cehoslovacă.

Țările interesate construiesc prin mijloace proprii partea conductei, care trece prin teritoriul lor.

*

Rezervele de gaze naturale cunoscute în prezent în U.R.S.S. se cifrează la mai mult de 19 trilioane m^3. Avînd în vedere că multe regiuni din Siberia și republicile din Asia Centrală nu sînt încă îndeajuns cercetate din punct de vedere geologic, rezervele potențiale se apreciază la circa 60 trilioane de m^3.

NOUTĂȚI DIN R. R. POLONĂ

Industria chimică a devenit în ultimii ani în R.P. Polonă a doua industrie din punctul de vedere al importanței economice. Sumele care vor fi investite în industria chimică în cursul cincinalului următor vor depăși cu 92% valoarea investițiilor realizate în șesenalul 1950—1955 și și cu 60% cela în curs de realizare în actualul cincinal.

Obiectivele cele mai importante care vor fi realizate sînt fabrica de fibre sintetice de la Wloclawek, combinatul chimic de la Oswiecim, combinatul de sulf de la Tarnobrzeg, uzinele de produse azotoase de la Kedzierzyn și de la Tarnow, cum și rafinăria de la Plock.

Combinatul chimic Oswiecim va produce în 1965 între altele 50 000 t cauciuc sintetic de tip Buna și 25 000 t clorură de polivinil. Producția totală de mase plastice în R.P. Polonă se va cifra în 1965 la 173 000 t/an, adică de 6 ori mai mult decît în anul 1958.

Combinatul de sulf de la Tarnobrzeg a fost prevăzut în primul rînd pentru valorificarea minereurilor de sulf din această localitate. Zăcămintele de la Tarnobrzeg sînt dintre cele mai mari din lume și vor fi în plină exploatare în anul 1961. Combinatul constă într-o secție de prelucrare a minereului, o fabrică de acid sulfuric, o fabrică de superfostat, o uzină termică, o fabrică de ciment și mai multe secții pentru fabricarea sărurilor anorganice.

Producția uzinelor azotoase de la Kedzierzyn va fi majorată de la 488 t/zi amoniac la 925 t/zi.

Uzinele de produse azotoase de la Tarnow vor fi de asemenea mărite. Producția de amoniac va atinge în 1965 900 t/zi. Se proiectează acolo, de asemenea, o fabrică de clorură de polivinil de 25 000 t/an și o fabrică de nitril acrilic de 15 000 t/an.

Capacitatea uzinei de aluminiu de la Skawina, care a fost livrată de U.R.S.S., va fi dublată și se prevede construirea unei uzine noi într-un viitor apropiat.

Rafinăria de la Plock se construiește, de asemenea, cu ajutorul Uniunii Sovietice. Rafinăria va avea o capacitate de 1 000 000 t în anul 1964, iar 2 000 000 t în anul 1965 ; 75% din necesarul de produse petroliere ale țării va fi acoperit din producția acestei uzine.

NOI PRODUSE CHIMICE

Colectivul fabricii de cerneluri „Ilie Pintilie" a realizat recent două noi produse : lacul pentru supratipărit și cerneala flexografică.

Lacul pentru supratipărit se folosește la lăcuirea materialului tipărit, în vederea obținerii unui luciu mai puternic și plăcut. Cerneala flexografică pe bază de alcool se utilizează la imprimarea directă de pe clișeele de cauciuc pe materialul de tipărit.

Noile produse contribuie la îmbunătățirea calitativă a materialului tipărit.

Specialiștii fabricii „Reactivul" au pus la punct un nou produs pe bază de săruri de amoniu, acid boric-borați — destinat ignifugării echipamentului de protecția muncii folosit de operatorii care lucrează în mediu supus pericolului de incendiu.

Echipamentul ignifugat cu acest produs prezintă siguranță contra incendiilor și este ușor portabil. Noul produs va fi generalizat în întreprinderile industriei de medicamente unde se lucrează cu solvenți.

AVANSEAZĂ LUCRĂRILE LA „ROLANUL MARE" DE LA SĂVINEȘTI

Lucrările de construcții ale uzinei de fibre sintetice de la Săvinești secția Rolan se află într-un stadiu avansat.

Pînă acum au fost terminate construcțiile clădirilor unde se va fabrica oxidul de carbon, fosgenul, acetilena (substanțe folosite la fabricarea monomerului), corpul metacrilat și etilen carbonat, corpul acrilnitril precum și secția de recuperare.

De asemenea, este în curs de terminare construcția casei compresoarelor pentru acetilenă. Totodată se lucrează intens la secțiile : acid cianhidric, filare, dizolvare, polimerizare și la fabrica de oxigen.

Utilajele fabricii de oxigen sînt livrate de U.R.S.S., iar montarea lor se face în colaborare cu specialiști sovietici.

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI PETROCHIMICE ŞI A INDUSTRIEI GAZELOR NATURALE ÎN R. P. POLONĂ

Planul de stat al R. P. Polone prevede chimizarea gazului metan între anii 1961 şi 1965. Gazul metan va fi folosit în cantităţi crescînde la obţinerea amoniacului şi a acetilenei. Acetilena obţinută din gaz metan serveşte la fabricarea clorurii de polivinil.

Din produsele petroliere se vor obţine produse superficial active, fibre sintetice asemănătoare lînii, mase plastice, cauciucuri sintetice etc. În acest scop se vor construi combinate petrochimice, cu o capacitate totală de prelucrare iniţială de 2 000 000 t/an ulei brut, care va fi mărită pînă în anul 1965, la 4 000 000 t/an.

Avînd în vedere că producţia indigenă de ţiţei este insuficientă, materia primă va fi livrată de U.R.S.S., cu ajutorul conductei de petrol semnalată în revista noastră.

INDUSTRIA DE ÎNGRĂŞĂMINTE ÎN R. P. BULGARIA

Producţia de îngrăşăminte sintetice în R.P. Bulgaria a crescut de la 55 000 t/an în 1952, la 202 000 t în anul 1958. Producţia prevăzută pentru anul 1965 este de 1 600 000 t. Pentru a putea realiza acest plan, se măreşte Combinatul chimic Stalin de la Dimitrovgrad şi se construieşte o nouă uzină de azot la Stara Zagora. Proiectul acestei uzine a fost elaborat în U.R.S.S. şi conţine o serie de modificări importante. Agregatele de conversie au o capacitate triplă faţă de instalaţia de la Dimitrovgrad. Se prevede, de asemenea, completarea acestei uzine cu o instalaţie pentru fabricarea amoniacului, avînd o capacitate de 30 000 t/an.

Avînd în vedere că agricultura bulgară necesită anual o cantitate de 55 000 t uree, se prevede dublarea capacităţii de producţie a Combinatului chimic Stalin. O nouă fabrică de uree cu o capacitate de 10 000 t/an va fi construită în cursul acestui an şi va intra în funcţiune în 1961. Se discută, de asemenea, mărirea capacităţii instalaţiei de uree de la Uzina de produse azotoase din Stara Zagora, de la 20 000 la 25 000 t/an.

OBŢINEREA IZOTOPILOR RADIOACTIVI ÎN R.D. GERMANĂ

Izotopii radioactivi se obţin în două instalaţii mari nucleare, şi anume: în ciclotron şi în reactor. Cu ajutorul ciclotronului se poate obţine în mod practic orice izotop radioactiv, deoarece acesta poate accelera cele mai diferite particule elementare, ca de exemplu protoni, deuteroni, neutroni, electroni, particule α etc. Un dezavantaj al ciclotronului este însă faptul că are o productivitate redusă şi astfel, folosirea lui este costisitoare.

Reactorul are avantajul că permite obţinerea cantităţilor mari de izotopi radioactivi, însă nu are la dispoziţie ca agenţi de iradiere decît neutroni. Avînd în vedere că izotopii cei mai importanţi din punct de vedere industrial şi medical se obţin cu ajutorul bombardamentului cu neutroni, ne vom ocupa aici numai de aceşti izotopi.

Izotopii radioactivi se formează în reactor, mai ales prin captare de neutroni. Nucleul care se formează emite un cvant γ (reacţie n, γ), sau un proton (reacţie n, p) sau una particulă α (reacţie n, α sau se transformă prin fisiune în mai multe produse de scindare, care sînt elemente ale căror numere de ordine sînt mult sub numărul de ordine al elementului iniţial (reacţia n, f).

Reacţia cea mai răspîndită este n, γ, prin care se obţin izotopi ca de exemplu ^{124}Sb, ^{110}Ag. ^{76}As si ^{198}Au. Cu ajutorul reacţiei n, p se obţin ^{14}C, ^{32}P şi ^{35}S. Tritiul se obţine prin reacţia n, α din ^{6}Li. Prin fisiunea uraniului se obţin ^{137}Cs, ^{131}I, ^{93}Sr, ^{90}Y şi ^{133}X.

Randamentul în izotopi radioactivi (N) se calculează după formula:

$$N = \frac{\alpha L K}{M}$$

în care:

α este cantitatea în g;
L — numărul lui Loschmidt;
K — conţinutul în % al izotopului în elementul natural;
M — numărul de masă.

O importanţă foarte mare are puritatea materialului supus bombardamentului în reactor. Acesta trebuie să fie rezistent la iradiere, neexplodabil şi să fie uşor transformabil în alţi compuşi chimici.

La obţinerea izotopului ^{24}Na se întrebuinţează de obicei carbonat de sodiu. Acest izotop poate fi uşor obţinut şi se întrebuinţează — din cauza perioadei de înjumătăţire scurte şi a radiaţiei γ puternice, pe care o emite — la cercetarea procedeelor de scurtă durată, ca de exemplu în tehnologia chimică.

La bombardarea materialelor care conţin brom se obţin trei izotopi radioactivi ai bromului: ^{82}Br, ^{80}Br şi ^{80}mBr (un izotop metastabil). Se lucrează în general cu sărurile anorganice ale bromului, din care se obţine izotopul radioactiv prin separare cu ajutorul schimbătorilor de ioni şi printr-o prelucrare chimică adecvată.

Aurul radioactiv, ^{198}Au, care are o mare importanţă terapeutică, se obţine prin bombardarea aurului metalic. Este importantă absenţa totală a iridiului din metalul supus bombardamentului.

Izotopii radioactivi se prelucrează adesea în compuşi marcaţi, pentru a fi folosiţi pentru cercetări medicale, chimice, biologice etc. Cei mai importanţi pentru acest scop sînt ^{131}J, ^{14}C, ^{35}S şi ^{32}P. Pentru prepararea compuşilor marcaţi se întrebuinţează metode micro şi semimicro.

Materialul de iradiat este introdus în reactor fie sub formă de tablete, fie sub formă de praf sau bucăţi, ambalat în fiole de polistiren. Mercurul metalic se introduce în fiole de cuarţ. Materialul astfel ambalat şi închis în casete din aluminiu pur se introduce cu ajutorul unui dispozitiv special în reactor. După terminarea iradierii, se deschid casetele şi fiolele sînt transportate în vase şi vehicule speciale, în laboratorul de radiochimie, unde sînt prelucrate în nişe speciale cu ajutorul manipulatorilor telecomandaţi. Produsele finite se analizează, se măsoară activitatea lor, se ambalează în ambalaj special, se sigilează şi se expediază.

Primii izotopi radioactivi în R.D.G. au fost obţinuţi în noiembrie 1958 la Rosendorf, lîngă Dresda. La început s-au produs ^{24}Na, ^{80}Bi, ^{82}Br, ^{18}F şi ^{198}Au, sub formă de diferiţi compuşi chimici. Astăzi se livrează un număr de peste 100 preparate. De la mijlocul anului 1959 s-au produs peste 40 de elemente chimice sub formă de izotopi radioactivi sau de compuşi marcaţi.

De la sfîrsitul anului 1959 se livrează, de asemenea, ^{32}P, ^{35}S şi ^{132}J pur, precum şi o soluţie coloidală de aur radioactiv.

Producţia de ^{60}Co şi ^{112}Ir a fost, de asemenea, începută. Astfel, necesarul de izotopi radioactivi din producţie proprie este asigurat în R.D.G. În anul 1959 s-au produs în R.D.G. izotopi radioactivi avînd o activitate de peste 15 curie şi se prevede o creştere însemnată a producţiei în anul 1960.

*

Societatea de chimie din Republica Democrată Germană organizează în anul 1960 următoarele manifestări de specialitate:

1. Simpoziom cu tema: *„Chimia fizică a proceselor interfaciale“* în zilele de 21—23 ianuarie, la Weimar.

2. Simpozion cu tema: *„Silicaţi cu cationi mono- şi bivalenţi"* în zilele de 7—9 aprilie, la Berlin.

3. O consfătuire a grupei de specialitate: *„Chimia apei"* în zilele de 12—14 mai, la Dresden.

4. O consfătuire a docenţilor de chimie pe 1960, în zilele de 2 mai—2 iunie, la Iena.

5. O consfătuire a grupei de specialitate: *„Procedee de fabricaţie"*, în zilele de 26—27 septembrie, la Dresden.

6. Consfătuirea principală pe 1960 cu tema: *„Chimia hidrocarburilor alifatice, o nouă bază de materii prime"*, în zilele de 23—26 noiembrie la Leipzig.

7. O consfătuire a grupei de specialitate *„Chimia alimentară"*, în zilele de 24—25 noiembrie, la Leipzig.

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL MONDIAL DE AZOT

Producţia mondială de azot utilizat în scopuri agricole şi industriale a crescut în cursul anului agricol 1958/1959 (anul se termină la 30 iunie) în comparaţie cu anul precedent cu 8,8%. În anul 1957/1958 sporul a fost de 11,5%, iar în anul 1956/1957 — de 7,5%. În anul 1958/1959 consumul mondial de azot a sporit cu 10,3%, din care consumul de azot în agricultură a înregistrat o creştere de 11,0%.

	1956/1957	1957/1958 (în mii tone)	1958/1959
Producţia totală	9 272	10 339	11 250
din care:			
sulfat de amoniu	2 722	2 903	3 081
cianamida de calciu	334	328	327
salpetru de sodiu	216	247	243
salpetru de calciu	357	368	403
salpetru de amoniu*)	879	1 047	1 135
salpetru de calcar-amoniu	1 269	1 482	1 633
amoniac şi soluţiile sale*)	1 071	1 123	1 297
uree*)	342	402	511
Consum total	9 160	10 059	11 091
din care, în agricultură:	7 713	8 432	9 363
Europa	3 777	4 016	4 436
America	2 159	2 342	2 718
Asia	1 514	1 761	1 873
Africa	210	59	97

*) Numai pentru îngrăşăminte.

PROBLEME DE AGROCHIMIE ÎN DEZBATEREA CELUI DE-AL VIII-LEA CONGRES UNIONAL DE CHIMIE „MENDELEEV"

Al VIII-lea Congres Unional de Chimie „Mendeleev" care a avut loc în martie 1959, la Moscova, a fost consacrat sarcinii fundamentale, puse în faţa savanţilor, inginerilor şi tehnicienilor sovietici din domeniul chimiei, de către Congresul al XXI-lea al PCUS de a traduce în viaţă măreţul plan septenal de dezvoltare a economiei naţionale a U.R.S.S., în care ştiinţa şi industria chimică ocupă un loc de frunte.

Dezvoltarea puternică a industriei chimice în anii septenalului va determina un nivel ridicat al producţiei agricole, prin asigurarea agriculturii cu cantităţi crescînde de îngrăşăminte minerale şi mijloace chimice de combatere a dăunătorilor şi bolilor plantelor agricole.

Secţia de agrochimie, îngrăşăminte şi insectofungicide din cadrul Congresului a fost condusă de acad. S. I. Volfkovici, preşedinte, prof. F. V. Tarcin şi prof. N. N. Melnikov vice-preşedinţi, A. F. Grapov şi V. M. Makarevici — secretari ştiinţifici. În cuvîntul de deschidere, acad. S. I. Volfkovici a trecut în revistă problemele principale ale fabricării îngrăşămintelor şi antidăunătorilor în lumina planului septenal de dezvoltare a economiei naţionale a U.R.S.S.

În referatul prezentat, M. H. Ceailahian s-a ocupat de problema noilor stimulatori de creştere: — gibberelinele, care şi-au găsit aplicaţii interesante la plantele furajere, unele culturi cerealiere şi plante industriale, precum şi în legumicultură.

O serie de comunicări interesante au tratat problema fabricării şi utilizării îngrăşămintelor minerale. Astfel, S. I. Volfkovici, în comunicarea intitulată *„Îngrăşăminte complexe superconcentrate"* a analizat posibilitatea obţinerii formelor polimere de îngrăşăminte cu acţiune prelungită (metafosfaţi de potasiu, amoniu şi magneziu; derivaţi polimeri ai ureei etc.), care nu sînt spălate de ploi şi apele de irigaţie şi nu sînt legate de sol. M. E. Pronin s-a ocupat de influenţa îngrăşămintelor asupra recoltelor de porumb; S. N. Ganz, I. P. Usinkin, A. F. Kalinkovici au prezentat rezultatele cercetărilor privind utilizarea carbonatului de amoniu şi a ureei ca îngrăşăminte; D. M. Guseinov s-a referit la pierderile de azot în îngrăşămintele introduse în sol. Viu dezbătută a fost problema fabricării îngrăşămintelor lichide, scoţîndu-se în relief faptul că prin aplicarea acestui tip de îngrăşăminte se realizează economii însemnate de investiţii capitale la construcţia noilor uzine de îngrăşăminte azotoase, dar pe de altă parte se pune problema reutilării unităţilor agricole cu depozite şi maşini speciale pentru aplicarea îngrăşămintelor lichide.

O şedinţă specială a fost consacrată utilizării microîngrăşămintelor. Dintre referatele prezentate se menţionează următoarele: O. K. Kedrov-Zihman *„Utilizarea molibdenului în terenurile necernoziomice ale U.R.S.S."*, P. A. Vlasnik *„Importanţa şi natura legării microelementului mangan de către plante"*, A. M. Grucienko *„Despre eficacitatea tratării cu ghips a diferitelor soluri ucrainene"*, M. M. Mozalva *„Acţiunea gibberelinei asupra culturilor de trifoi şi lucernă"*, I. V. Mosolov, L. P. Volleidt *„Rolul sulfului în nutriţia plantelor"* etc.

În ceea ce priveşte insectofungicidele, în cadrul secţiei acad. B. A. Arbuzov a prezentat rezultatele cercetărilor privind sinteza unor noi insecticide organice cu fosfor şi arsen, N. V. Melnicov a tratat problema mecanismului de acţiune a insecticidelor organofosforice asupra insectelor, precum şi cercetările privind noi metode de sinteză a esterilor acizilor ditiofosforici şi ditiopirofosforici, care prezintă interese atît ca insecticide, cît şi ca ierbicide şi defolianţi.

O serie de comunicări au tratat despre rezultatele studierii noilor ierbicide de tipul 2-clor-4,6-bisetilamin 5-triazinei, a acizilor aril-oxi-γ-butirici, precum şi sinteza unor noi tipuri de insecticide prin reacţia hexaclorciclopentadienei cu diferite combinaţii ciclice nesaturate.

În hotărîrea adoptată, secţia a subliniat importanţa intensificării lucrărilor de cercetare în domeniul biochimiei şi fiziologiei dăunătorilor vegetali şi animali şi a patogenezei bolilor plantelor şi necesitatea introducerii rapide a noilor preparate (insectofungicide, stimulatori de creştere etc.) în practica agricolă. S-a recomandat, de asemenea, Ministerului Agriculturii al U.R.S.S. să organizeze laboratoare de agrochimie în marile unităţi agricole în vederea studierii pe plan local a problemelor de nutriţie a plantelor, eficacitatea aplicării îngrăşămintelor, mijloace de protecţie a plantelor şi o serie de alte probleme.

UZINELE CHIMICE „WALTER ULBICHT" — LEUNA CEL MAI MARE COMPLEX INDUSTRIAL AL REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE

Uzinele Leuna au fost construite în anul 1916, realizîndu-se aici pentru prima oară pe scară industrială, procedeul Haber-Bosch pentru sinteza

amoniacului. Între anii 1920 şi 1928, uzinele Leuna s-au transformat într-un mare combinat, producînd — înafară de amoniac — metanol şi benzină sintetică, devenind una din cele mai importante întreprinderi ale concernului I. G. Farbenindustrie. Producţia uzinelor în perioada 1935—1943 s-a orientat, în special, spre fabricaţii strategice (benzine de calitate superioară pentru aviaţie, acid azotic concentrat etc.). În cursul bombardamentelor efectuate de aviaţia anglo-americană în anul 1944, peste 80% din clădirile şi instalaţiile uzinei au fost distruse. Reconstrucţia uzinelor a început în anul 1946 cu ajutorul inginerilor şi chimiştilor sovietici. La 1 ianuarie 1954, uzinele „Walter Ulbricht" — Leuna au devenit proprietate socialistă. În perioada 1946—1954, producţia uzinelor a crescut de patru ori, atingînd în anul 1953 valoarea de circa 450 milioane DM.

În prezent combinatul este format din trei secţii productive principale :

a) Secţia anorganică, producînd în special azot, amoniac şi îngrăşăminte azotoase.

b) Secţia de hidrogenare, producînd benzină, carburanţi pentru motoare Diesel şi hidrocarburi gazoase.

c) Secţia organică, producînd circa 250 sorturi de produşi organici (răşini, cleiuri, mase plastice şi produşi intermediari pentru fabricarea acestora, insectofungicide etc.).

În prezent în uzină lucrează 30 000 muncitori, funcţionari, ingineri şi chimişti.

În laboratorul central de cercetări al uzinelor, ca şi în diferitele secţii de cercetare specializate, lucrează 779 chimişti, ingineri şi muncitori care studiază 46 teme de cercetare, legate de specificul productiv al combinatului (dezvoltarea maselor plastice, valorificarea raţională a ureei, fenolului, crezolului, alchilaminelor, elaborarea procedeelor catalitice de obţinere a benzinelor octanice, obţinerea unor tipuri noi de agenţi de reticulare tensioactivi, prepararea şi experimentarea insectofungicidelor, introducerea metodelor noi de analiză fizică în practică industrială etc.).

În cadrul programului de 7 ani pentru dezvoltarea industriei chimice a R.D.G., combinatul îşi va dubla producţia pînă în anul 1965. Pentru dezvoltarea uzinelor şi reparaţiile capitale necesare s-a alocat un fond de investiţii de 1,4 miliarde DM. Valoarea producţiei în anul 1965 va atinge 1 400 milioane DM.

Se prevăd următoarele sarcini de plan pentru perioada 1959—1965 :

1) Creşterea producţiei de azot de la 370 000 t/an la 433 000 t/an.

2) Creşterea capacităţii de prelucrare a ţiţeiului prin hidrogenare la 900 000—1 000 000 t/an.

3) Construcţia unei noi uzine de produse organice (etilenă, fenol şi caprolactamă) în apropierea teritoriului combinatului pe o suprafaţă de 400 ha.

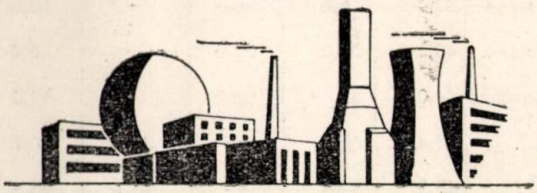
4) Producţia de fenol va creşte cu 300% pînă în anul 1965, atingînd cifra de 42 000 t.

5) Producţia de caprolactamă va creşte de la 8 000 t la 23 000 t, din care 5 000 t vor fi prelucrate la poliamide.

6) În anul 1965 se vor produce 80 000—90 000 t de etilenă. O mare parte din aceasta va fi trimisă prin conductă directă uzinelor Buna învecinate, restul fiind prelucrat la polietilenă (25 000 t în anul 1965).

În afară de dezvoltarea producţiei uzinei, sînt prevăzute importante investiţii pentru scopuri social-culturale. Pînă în anul 1965 se vor construi circa 2 700 apartamente pentru lucrătorii uzinei, cum şi numeroase creşe, cămine, săli de baie etc.

Înţelegînd importanţa noilor forme de colaborare tehnicoproductivă pentru realizarea importantelor prevederi ale programului de dezvoltare a chimiei, în cadrul combinatului au luat fiinţă peste 60 de colective socialiste de lucru, care cuprind muncitori, ingineri şi chimişti din producţie şi cercetare. Aceste colective au drept scop să intensifice anumite procedee tehnologice existente şi să studieze introducerea tehnologiilor noi, pentru a crea condiţii economice favorabile. Colectivul de muncă al uzinelor chimice „Walter Ulbricht"-Leuna, este hotărît să depună toate eforturile şi să muncească cu entuziasm pentru a contribui la realizarea măreţului program de dezvoltare a industriei chimice în Republica Democrată Germană.



PROIECT DE NOMENCLATOR AL ÎNGRĂŞĂMINTELOR CURENTE SUPUS DISCUŢIEI CITITORILOR

ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT

Nr. crt.	Denumirea	Alte denumiri tehnice şi comerciale	Compoziţia chimică		N,%	P_2O_5 asimilabil	K_2O, %	Natural artificiale	Aspect	Solubil în:	Umiditate	Higroscopicitate	Aglomerare
			Component principal	Alţi componenţi:									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Azotat de calciu	Salpetru de Norvegia	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$		11,8			artificial	solid			slab	aglomerat
		Salpetru de calciu	$Ca(NO_3)_2.2H_2O$		13–15,5			artificial	solid-alb			55%	aglomerat
2	Azotat de potasiu	Salpetru, Silitră	KNO_3		13,7–15			natural artificial	cristal-alb		4%	nehigroscopic	aglomerat
3	Azotat de sodiu	Salpetru de Chili	$NaNO_3$		15–16			natural	granul-alb		2%	higroscopic	aglomerat
4	Azotat de amoniu		$(NH_4)NO_3$		33–35,4			artificial	alb, gălbui, roz cristalin		3%	33%	aglomerat
5	Sulfat de amoniu		$(NH_4)_2SO_4$		20–21			artificial	cristalin granul alb, gălbui, cenuşiu			nehigroscopic	aglomerat
6	Sulfonitrat de amoniu	Salpetru de Leuna-Montana Sulfonitram	$(NH_4)2SO_4.2NH_4NO_3$		25–26,5			artificial	cristal, alb				aglomerat
7	Clorură de amoniu	Tipirig	NH_4Cl		24–26			artificial	cristal, alb				aglomerat
8	Nitrocalcar	Nitrocalcamoniu Kalkamoncalpeter	$NH_4NO_3 + CaCO_3$		20,5			artificial	granul				slab aglomerat
9		Calcamon	$NH_4Cl + CaCO_3$		15–17			artificial	alb cenuşiu granul				aglomerat
10	Nitropotasă		$NH_4NO_3.KCl$		16,5			artificial				34%	
11	Carbamida	Ureee, Floramid	$CO(NH_2)_2$		42–46,6			artificial	cristal, alb			semi-higroscopic	aglomerat
12	Calcureea	Calurea Kalkureea	1 mol.$Ca(NO_3)_2$ + 4 mol.$CO(NH_2)_2$		32–43,2			artificial	alb			higroscopic	
13	Cianamida de calciu	Kalkstickstoff	$CaCN_2$		18–24			artificial	gri-negru granul			higroscopic	
14	Ureeoformaldehida	Ureeaform			36–39			artificial	alb-sticlos granul		4%	higroscopic	

ÎNGRĂŞĂMINTE CU AZOT LICHIDE

	Denumirea	Denumire tehnică sau comercială	Compoziţia chimică					Proprietăţi fizice		
			N total, %	NH_3, %	Azotat de amoniu %	Uree, %	Apă, %	Densitate la 15°C	Tensiune vapori, kg/cm² la 40°C	Temperatura aproximativă la care începe cristalizarea
	I. *Cu tensiune de vapori mai mare decît atmosfera*									
1	Amoniac anhidru		82,2	99,9	—	—	—	0,618	15–18	—
2	Soluţii amoniacale		20,–23	25–28	—	—	72–75	0,900	—	—
	II. *Amoniacaţi*									
3	Azotat de amoniu + soluţie de amoniac	Nitrana-4	37,0	16,6	66,8	—	16,6	1,188	—	31
4	Azotat de amoniu + soluţie de amoniac	Nitrana-6	49,0	34,0	60,0	—	6,0	1,052	3,5	—48
5	Azotat de amoniu + soluţie de amoniac	Nitrana-3 M	44,0	28	60,0		12,0	1,083	1,8	—38
6	Amoniac anhidru + uree	„A"	45,4	36,8	—	32,5	30,7	0,925	4	—8
7	Amoniac anhidru + uree	„B"	45,3	30,6	—	43,1	26,3	0,972	3,5	9
8	Amoniac anhidru + azotat de amoniu + uree	„Nr. 11"	41,0	19,0	58,0	11,0	12,0	1,162	0,72	—14
9	Amoniac anhidru + azotat de amoniu + uree	„Nr. 12"	44,4	26,0	50,0	12,0	12,0	1,081	1,8	—24
10	Amoniac anhidru + azotat de amoniu + uree	„Nr. 13"	49,0	33,0	45,1	13,0	8,9	1,033	3,7	—24

1 — K. D. Iacob: „Fertilizers Production and Ressources".
2 — Agriculture Chemicals.

ÎNGRĂŞĂMINTE COMPLEXE

Nr. crt.	Denumirea	Alte denumiri tehnice şi comerciale	Compoziţia chimică: Component principal	Compoziţia chimică: Alţi componenţi	N, %	P_2O_5 asimilabil %	K_2O, %	Natural artificiale	Aspect	Solubil în:	Umiditate stass	Higroscopicitate	Aglomerare
	1	3	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	I. N. P.												
1	Fosfat monoamonic pur	Fosfat de amoniu primar, monoamofosfat	$NH_4H_2PO_4$		11—12	60—61		artificial	cristal alb=sau albăstrui	apă		nehigroscopic	neaglomerat
2	Fosfat tehnic	Fosfat de amoniu primar, monoamofosfat	$NH_4H_2PO_4$		11	43		artificial	cristal alb=sau albăstrui			nehigroscopic	neaglomerat
3	Fosfat diamonic	Ortofosfat de amoniu secundar Diamonfos	$(NH_4)_2H\ PO_4$		20—21	51—53		artificial	cristal alb				aglomerat
4	Fosfat diamonic+sulfat de amoniu	Leunaphos	$(NH_4)_2H\ PO_4$+ $(NH_4)_2SO_4$		18,5—20	49		artificial	cristal alb	apă		higroscopic	aglomerat
5	Metafosfat de amoniu		NH_4PO_3		10,7	77—76		artificial	pulbere albă			hiproscopic	neaglomerat
6	Fosfat monoamonic + fosfat diamonic + sulfat de amoniu	Amonfos, Ammo=Phos	$(NH_4)H_2PO_4$+ $(NH_4)_2HPO_4$ $(NH_4)_2SO_4$		10,7—11	48		artificial					
7	Fosfat natur + azotat de amoniu	Nitrofos			15,5	18		artificial	praf granul				
8	Superfosfat amonizat				3—4	18—20		artificial	praf granul				
9	Superfosfat+uree	Fosazot, Phosphazote			7	15		artificial	granul cenuşiu				neaglomerat
	II. *N — K*												
10		Potazot, Potazote	KCl+NH_4Cl		11—13	20—24		artificial	granul galben=brun				
11		Nitropo	KNO_3+$NaNO_3$		15	12							
12		Potasium-Amonium Nitrat			16	28						nehigroscopic	
	III. *N — P — K*												
13	Fosfat diamonic+clorură de potasiu + uree	Nitrofosca, Nitrophoska 15-30-15; 16-16-16; 14-11-26			15—17,5	11—30	15—26		granul			higroscopic	aglomerat
14	Fosfat diamonic+azotat de potasiu + uree	Hakafos			28	14	14		granul			higroscopic	aglomerat
15	Fosfat monoamonic + sulfat de potasiu + sulfat de amoniu	Amm-Phos=Ko, Ammofosca, Ammophoska			10—12	20—30	10—15		granul			nehigroscopic	neaglomerat

ÎNGRĂŞĂMINTE CU FOSFOR

Nr. crt.	Denumirea	Alte denumiri tehnice şi comerciale	Compoziţia chimică: Component principal	Compoziţia chimică: Alţi componenţi	N, %	P_2O_5 asimilabil %	K_2O, %	Natural artificiale	Aspect	Solubil în:	Umiditate maximă	Higroscopicitate	Aglomerare
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Superfosfat normal	Standard superfosfate Fosfat acid	$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$+ $2\ CaSO_4\cdot 2H_2O$			16—20		artificial	praf granul, gri, verzui-gălbui	apă		2,5%	
2	Superfosfat triplu	Concentrat	$Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$			46—48		artificial	praf granul, gri, verzui-gălbui	apă	2—4	slab	
3	Superfosfat neutralizat					18—21		artificial	praf granul, gri, verzui-gălbui	citrat de amoniu			
4	Superfosfat amonizat				3—4	16—20		artificial	praf granul, gri, verzui-gălbui	citrat de amoniu			
5													
6	Fosfat dicalcic	Precipitat	$CaHPO_4\cdot 2H_2O$			35—42		artificial	praf alb	citrat de amoniu		slab	
7	Metafosfat de calciu	Metaphos	$Ca(PO_3)_2$			53		artificial	praf alb	citrat de amoniu			
8	Metafosfat de sodiu		$NaPO_3$			65—69		artificial	cristal alb	citrat de amoniu			
	Metafosfat de potasiu		KPO_3			61,8	53	artificial	cristal alb	slab în apă			
	Termofosfaţi												
9	Termofosfat defluorurat calcinat	Fused Tricalcium phosphate a= phosphate fused phospate rock				18		artificial	cenuşiu alb praf	citrat de amoniu			
10	Termofosfat defluorurat topit	De fuziune				22,3		artificial	praf	citrat de amoniu			
11	Fosfat de Renalia	Termofosfat alcalin calcinat, Supertomazină, Fosfal Fused, Giuphosphate, Calcosodic, Röhling											
12	Termofosfat magnezian	Fosfat silico=magnezian				17—19		artificial	cenuşiu-negru praf	citrat de amoniu		slab	
	Zgure												
13	Zgura bazică	Thomas slăg, Thomas phosphat				10—20,5		artificial	cenuşiu-negru praf	citrat de amoniu		slab	
14	Făină de oase	Făina Thomas			3—5	15—25		artificial	cenuşiu	acid citric			
15	Făină de fosforit					25—33		artificial		acid citric	3%		

ÎNGRĂŞĂMINTE CU POTASIU

Nr. curent	Denumirea	Alte denumiri tehnice şi comerciale	Compoziţie chimică: Component principal	Compoziţie chimică: Alţi componenţi	N, %	P_2O_5 asimilabil, %	K_2O, %	Natural	Aspect	Solubil	Umiditate Stas	Higroscopicitate	Aglomerare
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	Azotat de potasiu	Salpetru, Silitră	KNO_3		13,7—15		41—46,5	natural	cristal, alb	apă	4%	nehigroscopic	aglomerat
2	Clorură de potasiu	Silvina, Silvite	KCl				49—55	natural	cristal, gri, alb, gălbui roz cenuşiu	apă	0,2-0,3%	0,5%	
3	Sarea potasică		KCl	$NaClMgSO_4 \cdot K_2SO_4$			30	natural	cristal, roşu, alb	apă		3,5%	
4	Sulfat de potasiu		K_2SO_4				49—52	natural	cristal. alb, gălbui	apă		0,5%	
5	Carbonat de potasiu		K_2CO_3				52—63						
	Minerale de potasiu folosite ca atare în îngrăşăminte												
	a — solubile în apă												
6	Silvinita		KCl—NaCl				18—22	natural	alb şi roşu, praf cristal	apă		6%	
7	Carnalita		$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$				17	natural	cristal	apă			
8	Cainita		$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$				12—18,9	natural	cristal	apă			
9	Langbeinita		$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$				22,6	natural	cristal	apă			
	b — Mai puţin solubile în apă												
10	Polihalita		$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$				15,5	natural	cristal	apă slab			
11	Leonita		$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$				23,5	natural	cristal	apă slab			
12	Singenita		$MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$				27,8	natural	cristal				
13	Schoenita		$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$				28,3	natural	cristal				
14	Glaserita		$K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$				42,5	natural	cristal				
	c — Insolubile în apă												
15	Microclin		$KAlSi_3O_8$				16,8	natural	cristal				
16	Leucita		$KAl(SiO_3)_2$				21,4	natural	cristal				
17	Glauconita		$KFeSi_2O \cdot nH_2O$				2,3—8,5	natural	cristal				
18	Nefelinul		$K_2Na_6Al\,Si_9O_{34}$				1,8—7	natural	cristal				
19	Carnotita		$K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$										

DOCUMENTARE

În dorinţa de a veni în ajutorul inginerilor şi tehnicienilor din întreprinderi şi institute pentru ridicarea nivelului lor profesional şi îmbunătăţirea continuă a proceselor tehnologice, revista noastră publică referate din publicaţiile de specialitate asupra ultimelor noutăţi din domeniul tehnologiei chimice.

Toţi aceia care doresc să cunoască materialul de bază recenzat se vor adresa redacţiei, indicînd titlul materialului şi numerele indicative aflate la sfîrşitul lui.

Chimie anorganică

PREPARAREA ŞI PROPRIETĂŢILE AZOTURII DE SILICIU Azotura de siliciu are o stabilitate dimensională şi rezistă la oxigen şi la şocuri termice la 1 200°C. Piese simple din azotură de siliciu pot fi obţinute prin presarea siliciului de puritate 98% în forme de oţel, la presiuni de circa 320—2 500 kg/cm², sub formă de pastă apoasă. După uscare, piesele sînt azotate timp de 16 ore la 1 250°C, la aer. Se formează o structură celulară în care particulele de siliciu sînt chituite de azotura de siliciu. După aceea, temperatura se menţine la 1 450°C, timp de încă 16 ore, pentru azotarea completă a siliciului.

Piesele confecţionate din azotură de siliciu sînt rezistente la majoritatea acizilor, alcaliilor şi sărurilor. Rezistenţa la tracţiune a unui material avînd o greutate specifică de 2,5 este de circa 1 600 kg/cm².

06—1—014

PREPARAREA ŞI PROPRIETĂŢILE AZOTURII DE BOR Metoda cea mai adecvată pentru prepararea azoturii de bor este reacţia oxidului de bor (B_2O_3) cu amoniac, în prezenţă de fosfat tricalcic, care serveşte ca diluant. Azotarea are loc la 800°C şi după terminarea reacţiei, fosfatul tricalcic se elimină din amestecul de reacţie prin spălare cu acid clorhidric, iar acidul boric prin extracţie cu alcool etilic. Produsul rezultat se obţine cu un randament de 75—85%, avînd o puritate de

80—90%. Prin încălzire într-o atmosferă de azot sau argon la 1 800°C, impurităţile pot fi evaporate şi se obţine BN pur. Azotura de bor poate fi presată la cald, în prezenţa unor agenţi de fluidizare, ca BPO_4 sau sticlă de bor-calciu-aluminiu.

Creuzetele confecţionate din BN pot fi întrebuinţate la topirea sticlei obişnuite, la 750°C. Oxidarea azoturii de bor începe la 750°C. Creuzetele din BN pot fi folosite într-o atmosferă inertă la topirea sticlei de plumb, a aluminiului şi a siliciului. BN reacţionează cu grafitul abia la 1 720°C.

06—1—015

OBŢINEREA URANIULUI PUR Drept materie primă se întrebuinţează concentrate cu un conţinut de 70—90% bioxid de uraniu. Prin dizolvarea concentratelor în acid azotic, în vase construite din oţel inoxidabil, se formează azotat de uranil. Soluţia de azotat de uranil se filtrează cu ajutorul unui filtru rotativ şi se supune apoi extracţiei cu o soluţie de fosfat de tributil în petrol lampant. Se formează complexul $UO_2(NO_2)_2 2(C_4H_9)PO_4$, solubil în petrol. Soluţia se spală în vederea eliminării impurităţilor cu acid azotic diluat şi se tratează apoi cu apa deionizată care extrage uraniul, rezultînd o soluţie de azotat de uranil pur în apă.

Din soluţia de azotat de uranil se precipită, cu ajutorul amoniacului, biuranat de amoniu, conform ecuaţiei :

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$$

care se transformă, prin calcinare într-un cuptor electric, în trioxid de uraniu :

$$(NH_4)_2U_2O_7 \longrightarrow U_2O_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Acesta se reduce la bioxid de uraniu, UO_2, cu hidrogen şi apoi se obţine — cu ajutorul acidului fluorhidric gazos — tetrafluorură de uraniu :

$$UO_2 + 4HF \longrightarrow UF_4 + 2H_2O.$$

Se prevede însă îmbunătăţirea şi transformarea acestui procedeu într-un proces cu funcţionare continuă, folosind trei camere de reacţie. În primul reactor încălzit se introduce, prin pulverizare, soluţia de azotat de uraniu concentrat, care se transformă — după evaporarea apei — în trioxid de uraniu. Particulele fine de trioxid sînt purtate cu ajutorul unui curent de aer în a doua cameră de reacţie, unde are loc reducerea cu hidrogen şi formarea bioxidului de uraniu.

Tetrafluorura de uraniu se obţine, de asemenea, în pat fluidizat, în al treilea reactor.

Tetrafluorura de uraniu obţinută după una dintre cele două metode descrise, se reduce în uraniu metalic fie cu calciu, fie cu magneziu metalic. Acesta din urmă este preferat din cauza preţului mai scăzut, cu toate că la folosirea lui, operaţia trebuie să aibă loc în absenţa aerului.

Amestecul de fluorură de uraniu şi răzături de magneziu tabletat prin presare se introduce într-un cilindru de oţel, căptuşit cu grafit şi se încălzeşte într-un cuptor electric, unde are loc reacţia exotermă de reducere :

$$UF_4 + 2Mg \longrightarrow U + 2MgF_2.$$

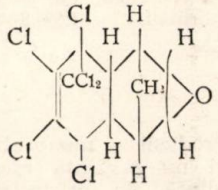
Uraniul metalic se obţine sub forma compactă, acoperită cu fluorura de magneziu. Metalul brut rezultat este retopit pentru purificare, într-un cuptor electric de inducţie, în vid înaintat. Metalul retopit se toarnă direct în forme, pentru obţinerea barelor de uraniu pentru reactoare. Pentru îmbunătăţirea structurii topiturii şi în vederea eliminării tensiunii, barele sînt supuse ulterior unui tratament termic.

Barele de uraniu obţinute sînt introduse în mantale confecţionate dintr-un aliaj de magneziu şi sînt gata pentru folosire în reactoare.

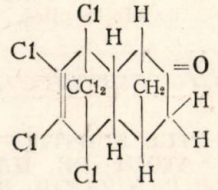
06—1—016

Agrochimie

IDENTIFICAREA DIELDRINEI ŞI A ALDRINEI Dieldrina şi aldrina sînt insecticide importante. Din punct de vedere chimic, ele sînt izomeri sterici ai 1,2,3,4,11,11-hexaclor-6,7-epoxi-1,4,5,6,7,8,9,10-octahidro-1,4,5,8-di-endometilennaftalinei (I). Prin încălzirea unei soluţii benzenice a acestor compuşi cu complexul trifluorurei de bor cu eter etilic, se formează cetone, avînd formula chimică (II) :



(I)



(II)

Prin reacţia hidroxidului de tetraetilamoniu asupra unei soluţii etanolice a 2,4-dinitro-fenilhidrazinei acestor cetone, se formează o coloraţie roşie caracteristică, prin care se poate detecta încă o cantitate de 10 μg dieldrină sau aldrină. Cantităţi de 1 mg DDT sau hexaclorciclohexan nu dau nici o coloraţie în aceste condiţii. Această reacţie este stoechiometrică şi poate servi la determinarea acestor insecticide în produse vegetale. 06—6—006

PROCEDEU DE TRATARE HIDROTERMICĂ A FOSFAŢILOR NATURALI PENTRU OBŢINEREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR Prin cercetări de laborator şi pe baza încercărilor semiindustriale, a fost elaborată o metodă adecvată pentru eliminarea fluorului din fosfaţi naturali, cu ajutorul vaporilor de apă, la 1 400—1 450°C şi cu un adaos de 2—4% silice. Rezultate bune pot fi, de asemenea, obţinute prin adăugarea silicatului de aluminiu sau a compuşilor de magneziu, în loc de bioxid de siliciu.

Dintr-un concentrat de apatită de Kola, cu un conţinut de 39,4 % P_2O_5 şi 3,1 % fluor, s-a obţinut un produs cu 34—36% P_2O_5 solubil în citrat şi 0,1 % F.

Prin cercetări termodinamice şi prin analiză cu raze X şi pe cale optică s-a putut stabili că procedeul are loc în două faze distincte. Apatita fluorurată se transformă într-o apatită hidroxilată şi se descompune apoi prin formare de fosfat tricalcic şi tetracalcic, sau de silico-fosfaţi. S-a constatat că apatita hidroxilată este o fază labilă. A fost determinată căldura de formare şi căldura specifică a fosfaţilor obţinuţi.

Reacţiile chimice care au loc la defluorurarea apatitei în două faze sînt următoarele :

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 2H_2O \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 2HF$$

$$2Ca_5(OH)(PO_4)_3 \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O$$

Prin adăugare de silice, a doua reacţie are loc în modul următor :

$$2Ca_5(OH)(PO_4)_3 + 1/2\,SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 + 1/2\,Ca_2SiO_4 + 2H_2O$$

Această reacţie poate fi exprimată, de asemenea, prin următoarea formulă generală :

$$nCa_{10}(OH)_2(PO_4)_6 + mSiO_2 \rightarrow H_2O + 10\,nCaO \cdot 3nP_2O_5 \cdot mSiO_2$$

Sub temperaturi de 1 100°C fosfatul tricalcic solubil în acid citric se transformă într-o modificaţie insolubilă. Silicea funcţionează aici însă drept catalizator, care inhibează reacţia de insolubilizare şi astfel nu este nevoie de o răcire rapidă a masei de reacţie.

Un mare avantaj al procedeului descris îl constituie faptul că nu se consumă nici acizi, nici alcalii şi nici cantităţi importante de energie electrică. S-a stabilit că conţinutul optim de vapori de apă în gazele de încălzire este de 12—14%. O mare parte a fluorului eliminat din apatită se obţine ca acid fluorhidric, iar restul sub formă de acid silico-fluoric şi sărurile acestui acid. Operaţia de defluorurare este executată într-un cuptor rotativ.

Metoda a fost încercată, de asemenea, cu succes, într-o instalaţie pilot, în pat fluidizat. 06—6—007

Macromolecule

EFECTUL SUBSTITUŢIEI DE ATOMI DE HALOGENI ÎN NUCLEUL BENZENIC AL POLITEREFTALATULUI DE ETILEN-GLICOL

Produşii monosubstituaţi nu prezintă nici o tendinţă de cristalizare. Avem de-a face cu sticle transparente, destul de uşor solubile şi cu punct de topire mai redus decît 100°C. Diagramele de difracţie cu raze X demonstrează că avem efectiv de-a face cu corpi amorfi.

Dimpotrivă, produşii caracterizaţi prin doi substituenţi identici în poziţiile 2,3 sau 2,5 (derivaţii 2,6 nu au putut fi obţinuţi din motive sterice) cristalizează prin răcire lentă sau precipitare din soluţie prin adaosul unui nesolvent.

Prezenţa acestor substituenţi produce o îndepărtare a planurilor nucleelor benzenice, care se traduce printr-o aptitudine mai mare decît a fibrelor normale de terilenă, de a fixa coloranţii. 06—4—007

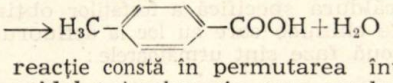
OBŢINEREA SOLUŢIILOR DE FILARE DE NITRIL POLIACRILIC ÎN CARBONAT DE ETILENĂ

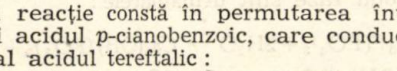
Se prepară soluţiile de nitril poliacrilic în carbonat de etilenă şi apă, amestecînd unul din componenţii organici cu apa şi apoi adăugînd celălalt component organic. Amestecul este încălzit la 85—95°C. Pentru a evita descompunerea carbonatului de etilenă cu formarea de bule gazoase în timpul filajului, se adaugă drept stabilizator termic, acid benzoic. 06—4—008

O NOUĂ SINTEZĂ A ACIDULUI TEREFTALIC

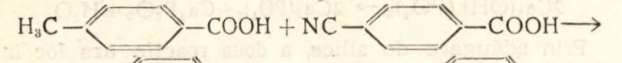
Se obţine acid tereftalic pornind de la *p*-xilen pe baza reacţiei de permutare a grupelor nitril şi carbonil în compuşii aromatici.

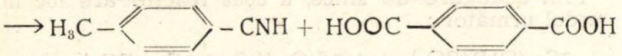
Prima reacţie constă în oxidarea *p*-xilenului în acid *p*-toluic :



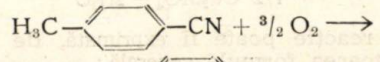


A doua reacţie constă în permutarea între acidul *p*-toluic şi acidul *p*-cianobenzoic, care conduce la produsul final acidul tereftalic :





Ultima reacţie reprezintă obţinerea acidului *p*-cianobenzoic :



Procesul este ciclic şi grupa nitril se conservă integral în tot timpul operaţiei. 06—4—009

POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A BUTADIENEI

Pentru obţinerea de polimeri izotactici, în loc de a folosi catalizatori stereospecifici, se poate folosi metoda absorbţiei hidrocarburilor în spaţiile interstiţiale ale cristalelor de uree. Dacă se provoacă polimerizarea prin iradiere cu electroni, toate moleculele de butadienă cuprinse în canalele cristaline se asociază cu o perfectă regularitate, fără nici un fel de ramificări.

După polimerizare, ureea se dizolvă în apă şi rămîne polimerul 1,4-trans-polibutadienă, o masă tare şi cristalină. Polibutadiena polimerizată în mod dezordonat este în schimb o masă cauciucoasă. Procedeul se poate, bineînţeles, aplica numai la substanţele care sînt absorbite de către uree. 06—4—010

DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A CUPRULUI ÎN CAUCIUC ŞI LATEX

De curînd s-a elaborat o nouă metodă colorimetrică pentru determinarea cuprului cu ajutorul 1-azo-*m*-hidroxinaftil-2-hidroxi-3-nitrobenzen-5-acid sulfonic, care este simplă şi specifică. Măsurătorile s-au făcut cu fotometrul Hilger-Spekker, cu filtru galben-verzui. Conţinutul de cupru în latex şi cauciuc variază în general, între 0 şi 0,001%, aşadar un gram de material de analizat conţine 6—10 μg Cu.

S-au analizat un număr mare de soluţii cu conţinut de cupru în proporţie de 0—10 μg la 25 ml şi s-au măsurat intensităţile de culoare ale complexelor cuprucolorant.

S-a experimentat influenţa valorii *p*H-ului soluţiilor, influenţa conţinutului în fier şi prezenţa acidului ascorbic.

În articol se dau rezultatele încercărilor de mai sus şi tabele cu date comparative. 06—4—011

DATE ASUPRA PRELUCRĂRII ÎN INDUSTRIA TERMOPLASTICĂ A POLIPROPILENEI, NOUA POLIOLEFINĂ — MOPLEN

Se dau date asupra regimului tehnologic de prelucrare a acestui material pe maşinile uzuale în industria materialelor termoplastice, regim care este asemănător cu cel de prelucrare al polietilenei.

Noul material poate fi prelucrat pe extrudere pentru materiale termoplastice şi în acest domeniu se recomandă folosirea lui pentru izolarea cablurilor datorită excelentelor caracteristici electrice şi mecanice cît şi rezistenţei la mediul ambiant.

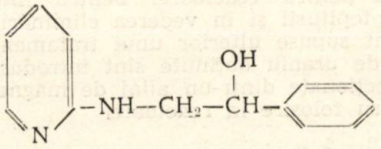
Se precizează regimul tehnologic de lucru pentru ţevi, folii, filme realizate prin suflare sau extrudere, indicîndu-se şi condiţiile de lucru pentru obţinerea unei transparenţe maxime a produsului finit. Se mai arată modul de sudare a polipropilenei, întrebuinţările polipropilenei ca material de acoperire pentru hîrtie, textile şi aluminiu, modul de fabricare a filamentelor, precum şi a containerelor realizare prin suflare.

Se recomandă precauţiunile care trebuie luate în prelucrarea acestui material, dîndu-se detalii precise asupra regimului tehnologic pe diferitele tipuri de maşini. 06—4—012

Biochimie şi medicamente

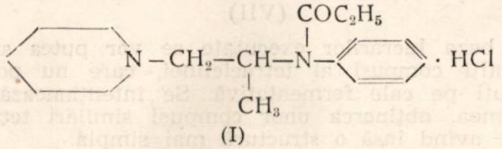
NOI COMPUŞI ANALGETICI

Au fost descoperite două clase noi de compuşi analgetici foarte eficaci. Compuşii aparţinînd primului tip sînt derivaţii 2-aminopiridinici, de exemplu 2-(β-hidroxi-feniletil-amino)-piridina :

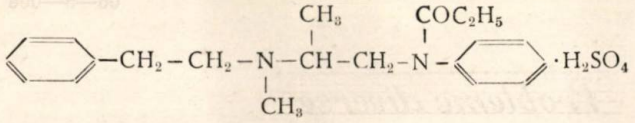


denumită „feniramidol". Aceasta este tot atît de eficace ca şi codeina şi serveşte concomitent ca relaxant muscular.

Compuşii din cealaltă clasă sînt derivaţii *N*-(terţiar-aminoalchil)-anilidelor. Astfel, clorhidratul *N*-(1-metil-2-piperidino-etil)-propionanilidei (I), denumit fenampromid şi sulfatul N-[-2-(metil-fenetilamino)-propil]-propionanilidei (II), denumit „diampromid"



(I)



(II)

sînt similari din punct de vedere al eficacităţii, meperidinei, respectiv morfinei.

Derivaţii aminopiridinei pot fi sintetizaţi fie prin condensarea acizilor glicolici monosubstituiţi cu 2-amino-pirimidina şi reducerea glicolamido-piridinelor rezultate, cu hidrură de litiu-aluminiu, fie prin reacţia sării de sodiu a 2-aminopiridinei cu oxid de stiren, rezultînd 2-(β-hidroxi-feniletilamino)-piridină.

Dintre derivaţii *N*-(terţiar-aminoalchil)-anilidelor s-au sintetizat un număr de peste 100 compuşi. Cel puţin 10 din aceşti compuşi ating eficacitatea codeinei, sau a morfinei.

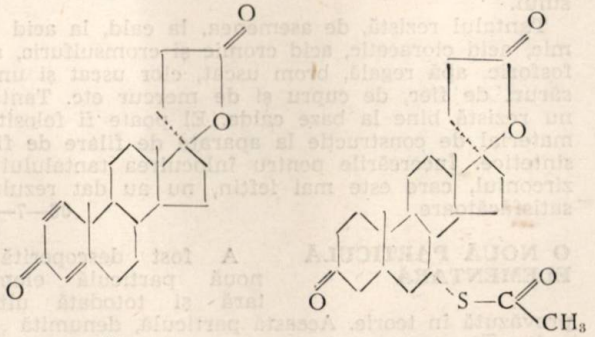
Ambele clase de medicamente analgetice descrise sînt în curs de experimentare clinică.

06—5—004

PROTEINOIDE SINTETICE Prin încălzirea unui amestec din cei 18 aminoacizi care se obţin la hidroliza substanţelor proteinice, la 150—190°C, se formează compuşi similari proteinelor, avînd greutăţi moleculare între 3 000 şi 9 000. O condiţie esenţială a reuşitei sintezei este prezenţa în exces a acidului aspartic şi a acidului glutamic. În cazul cînd aceştia nu sînt prezenţi în cantităţi importante, nu rezultă decît un produs gudronos. Randamentul în proteinoide variază între 15 şi 30%, crescînd dacă se adaugă la amestecul de reacţie o cantitate mică de acid fosforic.

Proteinoidele obţinute seamănă în multe privinţe cu proteinele naturale, cu care însă ele nu sînt identice. 06—5—005

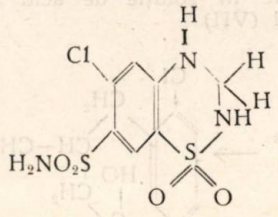
MEDICAMENTE DIURETICE NOI Au fost sintetizate noi combinaţii steroide, care au un efect diuretic foarte pronunţat. Acestea sînt spirolactonomul (I) şi derivatul acetil-tiolic al acestuia (II) :



(I) (II)

Aceşti compuşi acţionează probabil prin blocarea aldosteronei din organism.

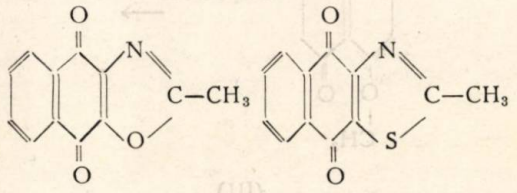
Alţi compuşi diuretici, cu efect puternic, au fost obţinuţi prin modificarea compoziţiei medicamentului cunoscut clortiazida. Compusul cel mai eficace este 6-clor-3, 4-dihidro-7-sulfamil-2H-1, 2, 4-benzotiodiazin-1,1-dioxid : 06—5—006



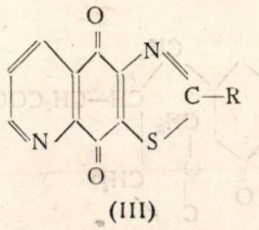
06—5—006

NOI AGENŢI TUBERCULOSTATICI Compuşii naftoxazol-chinonei sînt eficace contra bacililor tuberculozei, care au devenit rezistenţi la hidrazida acidului izonicotinic, la o diluţie de 1 : 1 000 000. Nafto-tiazol-chinona (II) corespunzătoare naftoxazolilor (I) respectiv sînt la fel de eficace. Compuşii chinolin-5,8-chinonei (III) sînt de 5-19 ori mai eficace decît (I).

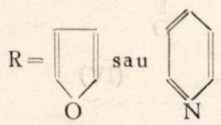
Formula structurală a acestor compuşi este următoarea :



(I) (II)



(III)

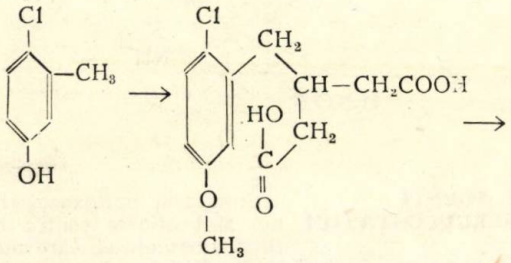


Eficacitatea produselor de mai sus rămîne neschimbată dacă se întrebuinţează în loc de chinone, diacetil-hidrochinonele respective. 06—5—007

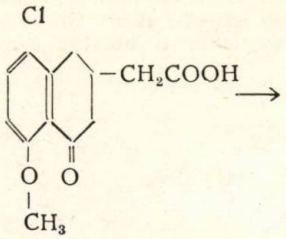
SINTEZA TETRACICLINEI Sinteza totală a tetraciclinei a fost realizată în 24 faze, pornind de la *m*-crezol. Produsul obţinut prin sinteză este des-dimetilamino-12*a*-desoxi-6-des-metil-anhidro-clortetraciclina racemică, biologic activă. Acest produs este identic cu cel care se formează din compusul antibiotic natural. 6-des-metil-clortetraciclină, prin tratare cu zinc şi acid acetic şi apoi cu un acid mineral.

Principalele faze ale sintezei sînt următoarele : prin clorurarea *m*-crezolului se obţine *p*-clor-*m*-crezol (I), care se transformă întîi în anisol şi apoi în bromură de 2-clor-5-metoxibenzil. Din aceasta se obţine esterul benzil-malonic respectiv şi apoi dinitrilul omolog. Prin hidroliza alcalină se formează un acid benzil-glutaric substituit (II), care se ciclizează cu acid polifosforic (III). Acidul rezultat se transformă în clorura acidului şi apoi prin reducere, într-o aldehidă. Aceasta se condensează cu cian-acetamidă, se hidrolizează şi se esterifică, obţinîndu-se un diester (IV) care se ciclizează cu ajutorul hidrurii de sodiu

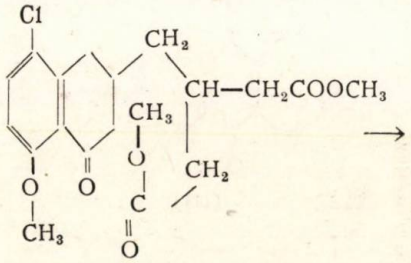
(V). Acest ester triciclic se aromatizează parţial, se transformă într-un acid carboxilic şi apoi în acilmalinatul respectiv (VI) care formează apoi prin ciclizare cu hidrură de sodiu al patrulea nucleu. Esterul etilic amoniu, în amidă, iar grupele eterice se elimină cu acid clorhidric în soluţie de acid acetic, obţinînd produsul final (VII)



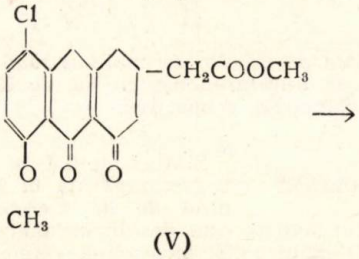
(I) (II)



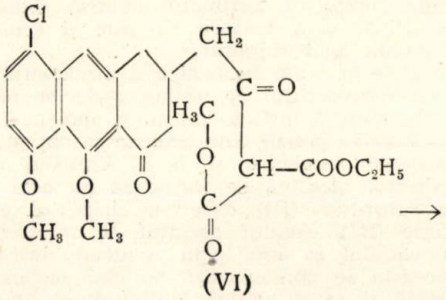
(III)



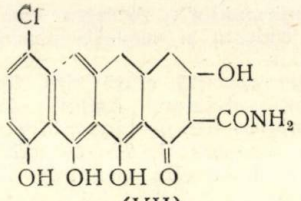
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

Pe baza lucrărilor executate se vor putea sintetiza alţi compuşi ai tetraciclinei, care nu pot fi obţinuţi pe cale fermentativă. Se intenţionează, de asemenea, obţinerea unor compuşi similari tetraciclinei, avînd însă o structură mai simplă.

06—5—008

Probleme diverse

ÎNTREBUINŢAREA TANTALULUI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ Dintre metalele speciale, introduse recent în tehnologia modernă, tantalul joacă un rol deosebit de important. Din cauza rezistenţei sale extraordinare, tantalul poate fi folosit cu succes acolo unde oţelurile inoxidabile sînt atacate şi metalele preţioase sînt prea scumpe.

În urma îmbunătăţirilor recente, astăzi se poate obţine un tantal metalic omogen, ductibil şi maleabil, care poate fi întrebuinţat în cele mai diferite aparate chimice.

Din cauza punctului de topire prea ridicat (3 000°C), tantalul nu poate fi prelucrat prin turnare. Piesele de tantal se obţin prin sinterizarea metalului fin divizat, obţinut prin reducerea oxidului, fie electrolitic, fie cu ajutorul metalelor alcaline. Praful de tantal se presează în bare, avînd greutatea de circa 10 kg, la temperatura de 2 500—2 700°C şi într-un vid de 10^{-5} mm col Hg. Barele rezultate sînt absolut compacte şi lipsite complet de porozitate.

Tantalul nu poate fi sudat decît într-o atmosferă inertă. ca de exemplu argon, şi poate fi prelucrat la rece prin încovoiere, laminare etc. Datorită acestei posibilităţi de prelucrare uşoară, tantalul serveşte la confecţionarea celor mai diferite piese şi aparate în industria chimică, ca de exemplu tuburi, serpentine, încălzitoare, aparate de condensare şi de distilare etc.

Rezistenţa la coroziune a tantalului este cauzată de o peliculă de oxid foarte compactă, care rezistă la majoritatea acizilor minerali şi organici. Tantalul rezistă perfect la acid clorhidric şi acid azotic, dar este atacat de acidul fluorhidric şi de acidul sulfuric, la temperaturi de peste 175°C, cînd pelicula de oxid de tantal se dizolvă. Însă şi în acest caz se pierd numai 0,0025 mm pe an din grosimea pereţilor vasului.

Tantalul rezistă, de asemenea, la cald, la acid formic, acid cloracetic, acid cromic şi cromsulfuric, acid fosforic, apă regală, brom uscat, clor uscat şi umed, săruri de fier, de cupru şi de mercur etc. Tantalul nu rezistă bine la baze calde. El poate fi folosit ca material de construcţie la aparate de filare de fibre sintetice. Încercările pentru înlocuirea tantalului cu zirconiul, care este mai ieftin, nu au dat rezultate satisfăcătoare. 06—7—005

O NOUĂ PARTICULĂ ELEMENTARĂ A fost descoperită o nouă particulă elementară şi totodată ultima prevăzută în teorie. Această particulă, denumită „Xinul" Ξ°, este neutră, ceea ce a îngreuiat şi mai mult detectarea ei.

Identificarea lui Ξ° a fost realizată într-o cameră cu bule, cu ajutorul mezonilor K $^-$, obţinuţi cu un

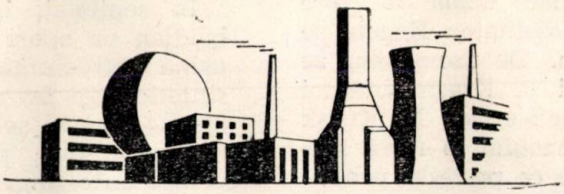
bevatron care a bombardat o placă de plumb cu mezoni de $6{,}2.10^9$ eV. Pleiada de mezoni conține, pe lîngă mezonii π^- și mezonii K^-, în proporție de 1 : 1 800. Prin separări complicate cu un sistem de magnetouri răcite, s-a obținut apoi o rază cu un conținut de 90% mezoni K^-. Prin ciocnirea unui mezon K^- cu un proton, acesta s-a dezagregat (conform înregistrării pe placă fotografică) într-un fel deosebit, care nu s-a putut explica altfel decît prin aceea că pe lîngă mezonul K° care s-a format, s-a născut și o particulă Ξ ,care apoi s-a transformat mai departe, prin dezagregare, în cîte o particulă π° și Λ°.

Ξ° este particula elementară cea mai grea și are o perioadă de înjumătățire de 10^{-10}—10^{-8} secunde.

06—7—006

NOU ÎNHIBITOR DE COROZIUNE Molibdatul de sodiu este un inhibitor de coroziune, însă prețul ridicat al acestui compus nu a permis folosirea lui industrială. Cercetări recente au arătat însă că un mic adaos de molibdat de sodiu la ortofosfat de sodiu dă rezultate tot atît de bune ca molibdatul de sodiu impur.

Avînd în vedere că molibdatul de sodiu este relativ netoxic, el poate fi utilizat și acolo unde se cer produse nevătămătoare, ca de exemplu în instalațiile de răcire ale produselor alimentare. Un alt avantaj îl constituie faptul că molibdatul de sodiu este incolor. Acesta poate fi întrebuințat la locomotive Diesel, la turnuri și cămăși de răcire și la compoziții anticongelante pentru sisteme de răcire etc. 06—7—007



Ştiri din U.R.S.S.

În cursul planului septenal, în industria chimică din U.R.S.S. intră în producţie în medie la fiecare 10 zile o uzină nouă sau o uzină modernizată. Pentru a realiza acest ritm, în fiecare zi se investesc în industria chimică din U.R.S.S. peste 40 milioane ruble, ceea ce reprezintă aproximativ 28 000 ruble pe minut.

Anul acesta, care reprezintă al doilea an al planului septenal, investiţiile acordate dezvoltării industriei chimice sînt mai mari cu 30% decît în anul 1959. Pentru creşterea producţiei de mase plastice şi cauciuc sintetic investiţiile vor spori cu 100%, pentru producţia de fibre chimice cu 20%, iar pentru cea de îngrăşăminte chimice cu 30% faţă de 1958.

Pe linia trecerii continue a industriei de cauciuc sintetic de la materii prime vegetale la gaze naturale, uzina de cauciuc sintetic de la Şumgait a început să funcţioneze folosind gaze naturale. În acelaşi mod vor intra anul acesta în funcţiune uzinele de cauciuc sintetic de la Kuibîşev şi Omsk, prin care capacitatea de producţie a ţării va spori cu 40%.

În ceea ce priveşte producţia de fibre chimice, pînă la sfîrşitul acestui an, capacitatea va creşte cu 60%, faţă de anul 1958. La Rjasan se construieşte cea mai mare uzină de fibre chimice din ţară, iar în localitatea Engels se vor produce fibre capron. De asemenea, se mai construiesc uzine noi la Krasnoiarsk şi Branaul pentru fibre sintetice, iar la Kursk s-a început fabricarea lavsanului, o fibră sintetică neşifonabilă. În ceea ce priveşte produsele industriei chimice de bază, pentru producţia de îngrăşăminte azotoase au intrat în funcţiune noi capacităţi de producţie la combinatele din Lisiciansk şi Stalinogorsk şi la uzina Scekino din Tula. De asemenea, s-a mărit simţitor capacitatea de producţie a uzinelor de îngrăşăminte azotoase de la Fergana şi Nevinominsk.

*

Industria petrochimică constituie nu numai o de mase plastice şi se va începe construirea anumite produse de sinteză organică în cantităţi suficiente, cum ar fi masele plastice, fibrele sintetice şi cauciucul sintetic, ci şi un mijloc de obţinere mult mai economic decît orice altă bază de materii prime. Astfel, costul amoniacului prin trecere de la gaze de cocserie la gaze naturale se reduce cu 50%, costul alcoolului etilic pornind de la gaze naturale este de numai 56,7% faţă de cel obţinut din produse vegetale, iar cheltuielile de fabricaţie ale cauciucului sintetic, pornind de la gaze naturale, reprezintă 56% din cele pentru cauciucul sintetic provenind din materii prime vegetale.

Dintr-o tonă de gaze de rafinărie se obţine prin valorificare complexă circa 3 000 m² ţesături textile sau 400—500 kg cauciuc sintetic sau 300 pînă la 500 kg mase plastice sau 400 kg alcool etilic.

*

La începutul acestui an la Dogavpils în Letonia a început construcţia unei noi uzini de fibre sintetice.

*

Cercetătorii din Erevan au pus la punct un procedeu pentru obţinerea de fibre de sticlă din roce. Aceste fibre vor fi larg utilizate în industria electrotehnică, în construcţii şi în industria de automobile.

*

O uzină metalurgică din Riga a început fabricaţia în serie a unor pompe pentru metale lichide, destinate industriei chimice şi metalurgice.

*

În septenal, industria chimică din Azerbaidjan va spori de 6,4 ori. Se va construi o uzină petrochimică modernă, o uzină de lînă sintetică tip lavsan şi o uzină de superfosfat. De asemenea se vor fabrica mase plastice, fibre sintetice, piei artificiale, linoleum, anvelope auto, îngrăşăminte azotoase şi potasice, insecticide etc.

Extracţia de petrol a Azerbaidjanului va atinge la sfîrşitul septenalului 22 milioane t, iar cea de gaze naturale 11,6 miliarde m³.

*

Motoarele de automobil cu turbină vor înlocui în scurt timp pe cele cu piston, care au rămas fără concurenţă în întreaga omenire timp de jumătate de veac. Motoarele cu turbină necesită de trei ori mai puţin metal decît cele cu piston şi de patru ori mai puţine piese. Ele funcţionează cu benzină sau cu lampant şi sînt alcătuite din două turbine independente : una care comunică cu camera de combustie, asemănătoare unui motor de avion cu reacţie, are rolul de a acţiona compresorul care aspiră aerul. Cea de-a doua turbină, utilizînd gazele evacuate cu mare viteză de prima, acţionează asupra roţilor. Motorul cu turbină al unui autobuz are o turaţie de 20 000 rot/min consumă foarte puţin lubrifiant, nu necesită apă de răcire, nici schimbător de viteze sau

ambreiaj. Primul autobuz sovietic cu turbină a fost experimentat pe cîteva zeci de mii de kilometri, cu rezultate foarte bune. Construirea de autovehicule cu turbină prezintă un interes deosebit din punct de vedere economic pentru toate ramurile industriei, întrucît în afară de reduceri masive ale investiţiilor necesare obţinerii mijloacelor de transport şi întreţinere la care de multe ori se depăşesc investiţiile iniţiale, costul transporturilor va fi mult redus prin folosirea unor combustibili inferiori, iar industria petrochimică se va profila în mod corespunzător asigurării unor cantităţi crescînde de astfel de combustibili. În ceea ce priveşte viteza acestor vehicule, în funcţie de şosea, ea va atinge pînă la 300 km/h.

*

Ştiri din R. P. Bulgaria

Combinatul de îngrăşăminte azotoase „Stalin" de la Dimitrovgrad construit cu ajutorul Uniunii Sovietice îşi măreşte capacitatea de producţie de la 40 000 t azot în anul 1957 la 100 000 t azot în anul acesta. Ca materii prime, combinatul va folosi în continuare cărbunii bruni din bazinul Mariţa, care dispune de rezerve de mai multe miliarde de tone. În momentul de faţă combinatul are o instalaţie pentru sinteza amoniacului, o instalaţie pentru acid azotic, o secţie de acid sulfuric, precum şi instalaţii pentru : azotat de amoniu, azotat de sodiu, sulfat de amoniu şi uree. În perspectivă, prin dezvoltarea capacităţii de producţie a amoniacului, se va dezvolta corespunzător producţia de sulfat de amoniu şi de uree, creîndu-se pentru aceste două produse şi disponibilităţi de export.

Pe baza imenselor rezerve de cărbuni bruni de care dispune, în R. P. Bulgaria se va construi tot cu ajutorul Uniunii Sovietice un al doilea combinat de azot, la nord-est de Plovdiv.

Acest combinat care va intra în producţie la sfîrşitul anului 1962 va reuşi ca împreună cu combinatul „Stalin" să asigure în anul 1963 o producţie de îngrăşăminte azotoase de 500 000 t.

Prin punerea în funcţiune a acestui nou combinat, în anul 1965 producţia de îngrăşăminte azotoase a R. P. Bulgaria va atinge 1,6 milioane tone.

*

Producţia industriei chimice va creşte în cursul celui de-al treilea plan cincinal de peste 2,5 ori, dezvoltîndu-se considerabil bazele de materii prime pentru industria de sinteză organică. În paralel va spori şi producţia industriei anorganice, în special cea a îngrăşămintelor chimice şi a metalelor neferoase. Astfel, în anul 1962 se vor produce 900 000 t îngrăşăminte chimice ceea ce reprezintă o creştere de peste şapte ori faţă de producţia din anul 1957.

De asemenea, în cursul celui de-al treilea cincinal va fi pusă în funcţiune o nouă uzină de mase plastice şi se va începe construirea unui mare combinat de hîrtie şi celuloză.

*

Ştiri din R. P. Ungară

În nord-estul ţării, la Berenia a început construcţia unei noi instalaţii pentru electroliza sării. Această instalaţie care va fi pusă în funcţiune pînă la sfîrşitul anului 1962 va dispune de o capacitate de producţie de 10 000 t/an hidroxid de sodiu.

*

Ştiri din R. P. Chineză

Producţia de antibiotice a crescut în perioada 1950—1958 de peste douăzeci de ori, în momentul de faţă industria de antibiotice asigurînd o producţie de masă pentru penicilină, streptomicină şi cloromicetină şi în scurt timp se va produce clortetraciclină şi oxitetraciclină.

În China s-au înfiinţat numeroase laboratoare de cercetări profilate pe antibiotice care se ocupă printre altele şi de cercetări în domeniul cancerului cu ajutorul actinomicinei.

Printre ultimile instalaţii pentru producţia de antibiotice recent construite trebuie menţionată o nouă fabrică de streptomicină pusă în funcţiune la sfîrşitul anului trecut la Sanghai. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 42 t/an. Împreună cu instalaţia de streptomicină existentă, noua instalaţie acoperă complet necesarul intern de streptomicină al R. P. Chineză.

*

Ştiri din R. P. Polonă

Volumul investiţiilor industriale pe anul acesta atinge 2,2 miliarde zloţi. Din această sumă industriei extractive şi energetice îi revin 360 milioane zloţi, industriei chimice 400 milioane zloţi şi industriei metalurgice 300 milioane zloţi.

Industria chimică acordă în acest an investiţii masive pentru combinatul de azot de la Kedzitrzyn, pentru combinatul chimic de la Oswiecim precum şi pentru combinatele de la Chorzow şi Tarnov.

*

Producţia globală industrială a Republicii Populare Polone a crescut în anul 1959, în raport cu anul 1958, cu 9% din care, producţia mijloacelor de producţie cu aproximativ 11% ; sporuri importante de producţie s-au obţinut în industria chimică, în siderurgie şi în industria constructoare de maşini.

RECENZIE

ST. ANASTASIU şi E. JELESCU : **Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă**, Bucureşti, Editura Tehnică, 1959.

În Editura Tehnică a apărut sub semnătura ing. St. Anastasiu şi ing. E. Jelescu lucrarea : *„Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă"*.

Lucrarea scrisă la un nivel tehnico-ştiinţific superior se adresează cercetătorilor, inginerilor şi tehnicienilor care activează în domeniul chimiei fizice, a petrochimiei şi a industriei de materii grase.

În introducerea cărţii autorii lămuresc noţiunile de agenţi activi de suprafaţă şi detergenţi, noţiuni practic cunoscute. În timp ce agenţii activi de suprafaţă înglobează o gamă întreagă de produse cu calităţi variate ca de exemplu : agenţi de udare, de spălare, de emulsionare, de spumare, detergenţii sînt doar o grupă aparţinînd clasei agenţilor activi de suprafaţă.

Tot în introducere autorii prezintă calităţile agenţilor activi de suprafaţă în funcţie de structura amfipatică a moleculelor lor, adică de natura grupelor hidrofobe şi hidrofile, de balanţa între proprietăţile hidrofobe şi hidrofile, şi de poziţia grupelor hidrofile în moleculă.

Secţiunea I : „Noţiuni de chimie-fizică şi coloidală în legătură cu proprietăţile agenţilor activi de suprafaţă" conţine :

În capitolul I „Fenomene superficiale" în care se tratează despre structura lichidelor, presiunea internă, energia superficială, orientarea moleculelor în suprafaţă, presiunea sub o suprafaţă curbă de lichid, influenţa unor proprietăţi fizice asupra tensiunii superficiale, interfeţe lichid-lichid, solid-gaz şi solid-lichid, sisteme cu mai multe faze, udarea şi etalarea.

Tot în capitolul I sînt analizate proprietăţile superficiale ale soluţiilor printre care : tensiunea superficială, structura stratului de adsorbţie, influenţa adsorbţiei asupra udării.

În cel de-al treilea subcapitol privind fenomenele superficiale se tratează despre sarcina electrică la limita de separare a două faze şi anume : potenţialul electrotermochimic, dublul strat electric a lui Helmholz, potenţialul electrocinetic.

În cel de-al II-lea capitol „Formarea, stabilitatea şi distrugerea stării coloidale" sînt trecute în revistă : sistemele disperse şi starea coloidală, clasificarea soluţiilor coloidale, stabilitatea cinetică şi termodinamică a sistemelor disperse, coagularea solilor propriu-zişi, coagularea solilor liofili, coloizi de protecţie, peptizarea gelurilor. În cadrul acestui capitol există o bibliografie bogată conţinînd cele mai noi studii, printre care cele ale lui Rebinder privind rolul de peptizatori ai agenţilor activi de suprafaţă.

Capitolul III „Emulsii şi spume" tratează despre formarea, stabilitatea şi ruperea emulsiilor, formarea, stabilitatea şi distrugerea spumelor. Şi aci şcoala fizico-chimică sovietică prin Rebinder şi colaboratorii săi a adus o contribuţie serioasă. Astfel Rebinder şi colaboratorii au reuşit să clarifice noţiunile legate de emulgatorii liofili.

În ceea ce priveşte spumele, Rebinder ajunge la concluzia că maximul de rezistenţă şi de stabilitate a spumei corespunde cazului cînd moleculele nu sînt complet orientate la suprafaţă.

În capitolul al IV-lea „Proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor agenţilor activi de suprafaţă" sînt analizate : punctul lui Kraft, natura soluţiilor diluate, concentraţia critică, structura miceliilor, solubilitatea micelară.

Capitolul V se ocupă de spălare în lumina teoriei lui Rebinder asupra „optimului coloidal".

Secţiunea II : „Proprietăţile şi utilizările agenţilor activi de suprafaţă" cuprinde :

Capitolul VI „Proprietăţile principalelor tipuri de agenţi activi de suprafaţă", în cadrul căruia sînt analizate cele patru tipuri : agenţi anionici, cationici, neionici şi amfoteri.

Capitolul VII şi VIII privesc sinergismele diferitelor amestecuri de detergenţi cu şi fără adaosuri minerale sau organice. Diverşi autori ca Stüpel, Haris, Lindner, Asimov, Nevolin s-au ocupat de problema sinergismelor fără a ţine însă seama de factorii care influenţează aceste sinergisme. De aceea şi rezultatele la care se ajunge sînt contradictorii.

Autorii reiau în cartea lor lucrarea apărută în Revista de Chimie nr. 9/1958, lucrare care constituie primul atac cu bază ştiinţifică în problema sinergismelor cu şi fără adaosuri. Autorii se mărginesc a relua problema fără a adînci din punct de vedere teoretic o serie de date experimentale care în domeniul respectiv de specialitate sînt de o valoare deosebită.

Un capitol special este destinat diverselor aplicaţii ale detergenţilor şi agenţilor activi de suprafaţă.

Secţiunea III „Obţinerea industrială a detergenţilor şi a altor agenţi activi de suprafaţă" tratează în capitolul X, despre materii prime. Este de remarcat că lucrarea indică stasul R.P.R. sau norma internaţională în ce priveşte fiecare materie primă.

Capitolul XI descrie obţinerea agenţilor anionici : săpun, uleiuri sulfatate, produse de condensare a acizilor graşi, amide sulfonate şi sulfatate, derivaţi ai acizilor bibazici, alcooli graşi sulfataţi, alcooli secundari sulfataţi, mersoli, alchilasil sulfonaţi etc.

În cadrul aceluiaşi capitol sînt expuse o serie de instalaţii specifice fiecărui proces de fabricaţie.

Problemele agenţilor cationi activi : săruri cvaternale de amoniu, compuşi imidazolici, săruri de sulfoniu şi fosfoniu sînt tratate în capitolul XII.

Capitolul XIII cuprinde descrierea şi fabricarea agenţilor neionici. Un capitol este destinat, de asemenea, agenţilor amfoteri.

Un loc important este asigurat descrierii în cadrul capitolului XIV a condiţionării şi ambalării detergenţilor.

Secţiunea IV a cărţii cuprinde metodele de analiză fizico-chimică a detergenţilor.

Prin publicarea lucrării ing. St. Anastasiu şi ing. E. Jelescu, Editura Tehnică împlineşte un gol resimţit prin lipsa unui curs de specialitate care să folosească drept ghid studenţilor şi indicat în specializarea inginerilor şi cercetătorilor. Din partea autorilor ar fi fost necesară însă o interpretare mai critică a teoriilor şi proceselor de fabricaţie enumerate. Lipsesc, de asemenea, calculele tehnico-economice a procedeelor expuse. Mai ales ar fi fost utilă o expunere, privind cele mai juste soluţii, atît tehnico-ştiinţifice cît şi tehnico-economice, în legătură cu dezvoltarea industriei de detergenţi şi agenţi activi de suprafaţă în R.P.R.

Cu cele cîteva observaţii menţionate mai sus cartea este una din lucrările cele mai complexe de specialitate publicate de Editura Tehnică.

BREVETE

Procedeu de vulcanizare a straturilor de protecţie anticorosivă la aparatele industriale. Brevet R.P.R. 41192, înreg. 03.12.57, data publ. 10.11.59. Titular : Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei. Autori : Ing. *P. Curelici,* ing. *C. Ghircoiaşu* şi *I. Păducel.*

Pentru a se evita folosirea presiunii există un procedeu de vulcanizare, utilizînd săruri solubilizate în apă cu temperatura de fierbere peste 100°C, vulcanizarea avînd loc cu abur încălzit.

Procedeul inventat înlătură dezavantajele procedurilor cunoscute, prin faptul că vulcanizarea are loc în aer cald (70°C) şi la presiunea atmosferică. În acest scop se aplică o cămaşă de ghips cu inserţie textilă pe suprafaţa liberă a stratului de cauciuc aplicat pe suprafaţa pieselor ce urmează a fi protejate.

Exemplu de aplicare la un rezervor de oţel : După căptuşirea suprafeţei interioare cu trei foi de cauciuc

nevulcanizat, totalizînd 6 mm. rezervorul se introduce într-o cameră încălzită la 70°C, menţinîndu-l aici timp de două ore. După scoaterea rezervorului din cameră se aplică pe suprafaţa cauciucului o suspensie de ghips prin pensulare, pînă se ajunge la un strat de 2—3 mm, în cursul acestei prime faze de pensulare se îndepărtează incluziunile de aer aparente. Apoi se continuă pensularea pînă la o grosime de 25—30 mm. În interiorul stratului de ghips se introduc inserţii de pînză pentru a preveni fisurări eventuale. Rezervorul astfel pregătit se introduce într-un cuptor pentru trei ore la 100°C în scopul uscării stratului de ghips şi preîncălzirea rezervorului. Se ridică apoi temperatura la 145°C timp de patru ore, în care interval are loc vulcanizarea.

Procedeul are următoarele avantaje :

Stratul de cauciuc obţinut este compact şi perfect aderent de suprafaţa piesei.

Se evită oxidarea stratului de cauciuc în timpul vulcanizării, datorită cămăşii de ghips.

Instalaţia folosită este simplă, întrucît se lucrează la presiunea normală.

Antispumanţi la fabricarea α-oxiprogesteronului. Brevet U.R.S.S. nr. 117742/1958. Autori : *H. Barmenkov* şi *V. N. Eroşin.*

La obţinerea 11 α-oxiprogesteronului din progesteron, se formează o spumă abundentă, care îngreunează desfăşurarea procesului şi influenţează calitatea produsului. Prezenta metodă de depresare a spumei înlătură neajunsurile arătate şi permite grăbirea procesului şi îmbunătăţirea calităţii produsului. Invenţia constă în aceea că în constituţia antispumantului intră soluţia mumă lipoidică a produsului dat. Lipoizii, extraşi cu dicloretan din lichidul de cultură şi miceliu, împreună cu progesteronul şi 11 α-oxiprogesteronul sînt saturaţi de steroizii indicaţi. Adăugarea amestecului indicat înainte sau după sterilizare, 2 ml la 200 l lichid de cultură, împiedică formarea spumei şi permite mărirea cantităţii de aer introdus în timpul creşterii masei miceliale, pînă la 15—20 min la 200 l lichid de cultură, fără a întrerupe transformarea lui. Aceasta înlesneşte dezvoltarea masei miceliale, în timp de 5—6 ore, scurtînd timpul desfăşurării acestui proces, ceea ce subliniază importanţa mare în practică.

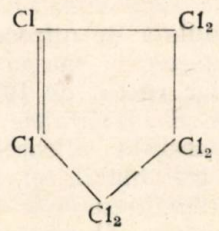
Aditiv la uleiurile lubrifiante. Brevet U.R.S.S. nr. 118416/1959. Autori : *L. M. Kogan, A. M. Ravicovici* şi *G. C. Vinner.*

Intensificarea proceselor în construcţia de maşini, tractoare şi automobile este condiţionată de mărirea sarcinii pe suprafaţa de frecare a ansamblurilor şi a pieselor maşinii.

În acest sens au o deosebită importanţă aditivele pentru presiuni mari care au la bază compuşi organici cu clor, sulf şi fosfor, solubili în ulei.

Compuşii cu clor sînt aditivi pentru presiuni înalte.

Aditivul cu clor este octaclorciclopenten (ocipen) şi are următoarea formulă structurală :



Temperatura de topire a ocipenului este 39°C, iar cea de fierbere peste 284°C. El se dizolvă bine în uleiurile minerale şi nu se descompune la o temperatură mai ridicată decît cea de fierbere.

Ocipenul este un aditiv eficace al uleiurilor minerale pentru presiuni mari.

INDICI TEHNICO-ECONOMICI

Pe baza instalaţiilor construite în ultimul deceniu în străinătate, în această rubrică se indică, pentru principalele produse chimice, consumurile specifice ale materiilor prime folosite, randamentele de fabricaţie, capacităţile de producţie minime economice, costul instalaţiilor, precum şi principalele utilizări ale produselor obişnuite. Valorile numerice indicate nu se referă la o anumită instalaţie şi ca atare nu au un caracter limitativ, ele fiind doar valori medii de orientare.

100. **NITROCELULOZA** $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x$

Se obţine prin nitrarea directă a celulozei cu acid azotic în prezenţa acidului sulfuric ca deshidratant. Celuloza obţinută fie din lemn prin procedeul sulfitic, fie din bumbac sau din deşeuri de bumbac, este purificată şi uscată înainte de a fi supusă nitrării. Nitrarea are loc la temperatura de 30—35°C, cu un consum de aproximativ 47 kg amestec sulfonitric pe kilogram de celuloză, datorită volumului mare ocupat de acesta. Gradul de nitrare al celulozei depinde în mare măsură de conţinutul în apă al amestecului sulfonitric, care variază în funcţie de scopurile urmărite, de obicei între 5 şi 10%, temperatura de nitrare şi durata nitrării care — în medie — este de circa 30 min, influenţînd asupra solubilităţii şi viscozităţii produsului rezultat.

Nitrarea se efectuează de obicei în centrifuge de nitrare, în care, după terminarea procesului, acizii reziduali sînt eliminaţi într-o staţie de recuperare, iar nitroceluloza formată este spălată cu apă răcită cu gheaţă. După spălare, nitroceluloza este supusă unui proces de stabilizare prin fierbere cu apă şi spălări repetate, prin care se elimină ultimele urme de acizi liberi şi esteri greu saponificabili ai acidului sulfuric, urmată de o fierbere cu soluţie slab alcalină care are ca scop micşorarea viscozităţii nitrocelulozei formate.

După purificare şi stabilizare, nitroceluloza este supusă unor operaţii pentru în-

depărtarea apei, în ultimele faze aceasta făcîndu-se cu ajutorul alcoolului etilic.

Pentru industria de mase plastice, pentru industria lacurilor şi vopselelor şi pentru filme, conţinutul în azot al nitrocelulozei variază între 10,7 şi 12,2%. Pentru industria explozivilor nitroceluloza folosită are un conţinut în azot care variază între 12,2 şi 13,8%.

Consumurile specifice de materii prime necesare pentru obţinerea unei tone de nitroceluloză, cu un conţinut în azot de 12,2%, sînt următoarele :

celuloză	680 kg ;
acid azotic (100%)	906 kg ;
acid sulfuric (100%)	450 kg ;
carbonat de sodiu	2,4 kg.

Utilizări : aproximativ 90% din producţia mondială de nitroceluloză este folosită în industria maselor plastice şi a lacurilor, iar restul de 10% ca exploziv.

Cu toate dezavantajele importante pe care le prezintă nitroceluloza datorită mari sale inflamabilităţi, fapt care a determinat înlocuirea ei în multe domenii, cu alte produse de sinteză sau chiar cu alţi derivaţi ai celulozei mai puţin inflamabili, producţia de nitroceluloză necesară industriei maselor plastice şi a produselor peliculogene nu a scăzut deloc în ultimul deceniu, ea rămînînd totuşi, pentru o serie de utilizări în cadrul sectoarelor amintite, de neînlocuit. Trebuie însă menţionat că, în ţările care dispun de capacităţi importante de producţie pentru nitroceluloză, nu se semnalează, în ultimii ani, construirea de instalaţii noi, producţia de nitroceluloză nemarcînd nici pe departe indicii de creştere ai polimerilor înalţi. Această situaţie duce la concluzia că pe măsura dezvoltării producţiei mondiale de mase plastice, producţia de nitroceluloză fără să scadă în timp, îşi limitează din ce în ce mai mult beneficiari.

101. NITROBENZENUL C_6H_5-NO_2

Nitrobenzenul se obţine prin nitrarea directă a benzenului în nitratoare de fontă sau de oţel prevăzute cu agitator şi cu mijloace de răcire eficace pentru a prelua căldura rezultată din reacţie. Compoziţia amestecului sulfonitric folosit, precum şi temperatura la care se conduce nitrarea, variază de la o instalaţie la alta pentru un amestec sulfonitric conţinînd 60% acid sulfuric, 32% acid azotic şi 8% apă, temperatura în timpul nitrării menţinîndu-se la 50—55°C. Proporţia de amestec sulfonitric faţă de benzenul folosit este de circa 2,5 : 1, durata reacţiei 3—4 ore, temperatura finală a reacţiei fiind 90°C.

După terminarea nitrării masa de reacţie este trecută într-un separator, de unde acidul epuizat este trimis la o staţie de recuperare, iar nitrobenzenul brut astfel obţinut, la reducere pentru obţinerea anilinei.

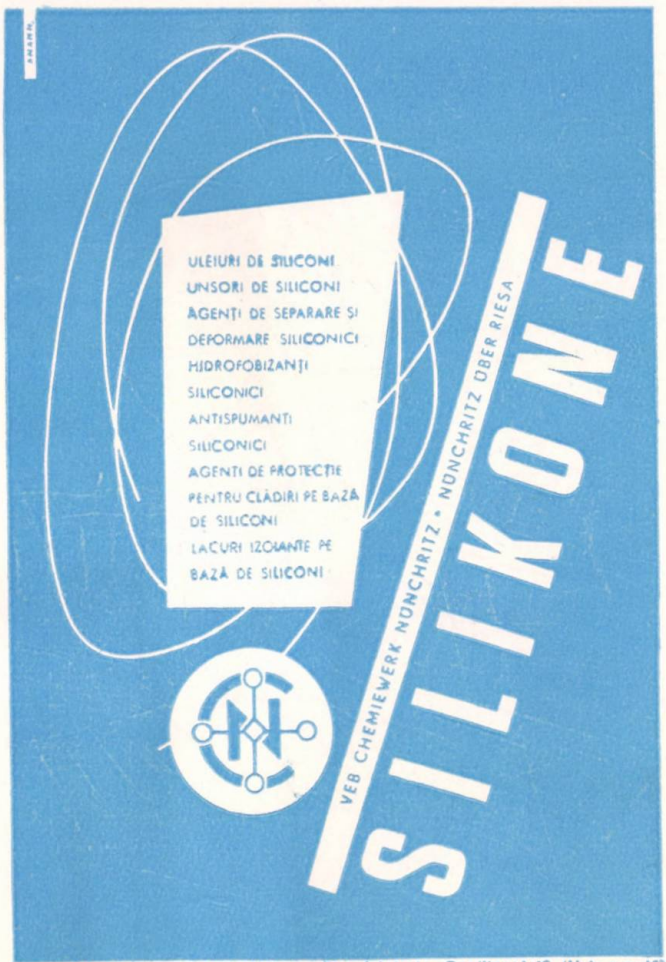
Dacă se urmăreşte obţinerea unui nitrobenzen purificat, nitrobenzenul brut este spălat cu apă, cu o soluţie diluată de carbonat de sodiu şi apoi din nou cu apă. În final, produsul este supus unei distilări. *Randamentul* în nitrobenzen distilat, raportat la cantitatea de benzen folosită, este de 95—98%.

Consumurile specifice de materii prime necesare obţinerii unei tone de nitrobenzen sînt următoarele :

benzen	590 kg	amestec sulfonitric
acid sulfuric	660 kg	
acid azotic	483 kg	
apă	98 kg	
carbonat de sodiu	9 kg	

În instalaţiile de nitrare continue, randamentul de nitrare este acelaşi ca şi în cele discontinue. Deosebirea constă în volumul redus al utilajului, nitratoarele continue de circa 100 l capacitate avînd o productivitate egală cu cele discontinue de 5 000 l, datorită timpului de reacţie scurtat la 15—20 min printr-o agitare foarte activă a masei de reacţie, circa 600 rot/min.

Utilizări. Cea mai mare parte a nitrobenzenului fabricat este transformată mai departe în anilină în cadrul fabricilor de coloranţi organici de sinteză. Întrucît în această fabricaţie circa 80% din cheltuieli reprezintă materiile prime, procesul de nitrare continuu sau discontinuu este condus în vederea obţinerii unor randamente maxime, mărimea uzuală a nitratoarelor pentru instalaţiile discontinue fiind corespunzătoare unei şarje în care se nitrează 3 t de benzen.



Tîrgul de primăvară de la Leipzig: Tîrgul tehnic, Pavilionul 16, (Hala cupolă)

---

materiale de umplutură
active (întăritoare)
de culori deschise
pentru industria
cauciucului

VN3 NEOVIT AS7
DUROSIL CALSILTEG

Füllstoffgesellschaft
WESSELING BEZ. KÖLN - WESTDEUTSCHLAND

317

Pentru o muncă rațională

operațiile de lungă durată sînt de neconceput. Astăzi, mașinile moderne ușurează spălatul și călcatul. Prin folosirea produselor noastre speciale de mare eficacitate

DITALAN, LIMPIGEN SPELLIN

se realizează o creștere a economicității și o ameliorare a calității. De aceea, întreprinderile moderne utilizează în prezent produsele protectoare de fibră și culoare fabricate de

FETTCHEMIE

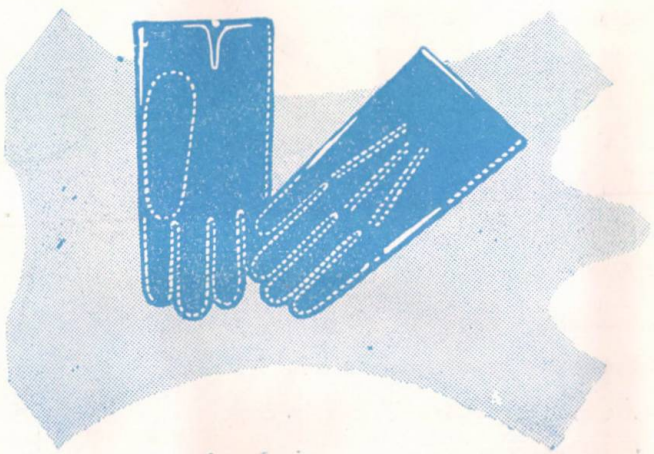
Textilhilfsmittel

Din totdeauna

sămăluirea a constituit o operație importantă în tăbăcărie.

În locul preparatelor de sămăluire din excremente, utilizate în trecut, chimia a elaborat preparate tanante enzimatice, care asigură o prelucrare igienică.

În felul acesta s-au creat concomitent premizele unei tehnologii sigure și controlabile.



De aceea specialiștii din tăbăcărie preferă în prezent **Pepsizimele** din sortimentul întreprinderii

FETTCHEMIE

Lederhilfsmittel

VEB FETTCHEMIE · KARL-MARX-STADT

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

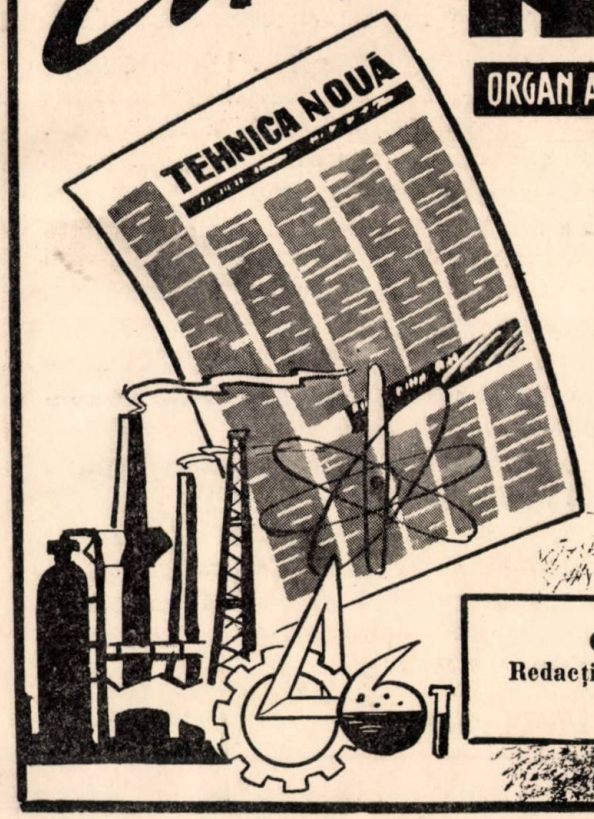
Produse ale chimiei organice şi anorganice
Mase plastice
Antidăunători (insecticide, fungicide, raticide)
Coloranţi organici sintetici
Auxiliari pentru industria textilă
Auxiliari pentru industria cauciucului
Explozivi industriali
Produse pirotehnice
Reactivi
Preparate dentare
Materii prime şi specialităţi farmaceutice
Produse ale surselor termale

PRAGA – CEHOSLOVACIA

CHEMAPOL

Citiți TEHNICA NOUĂ

ORGAN AL ASOCIAȚIAȚIEI ȘTIINȚIFICE A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR



Vă informează SĂPTĂMÎNAL ASUPRA ULTIMELOR REALIZĂRI TEHNICE DIN ȚARĂ ȘI STRĂINĂTATE

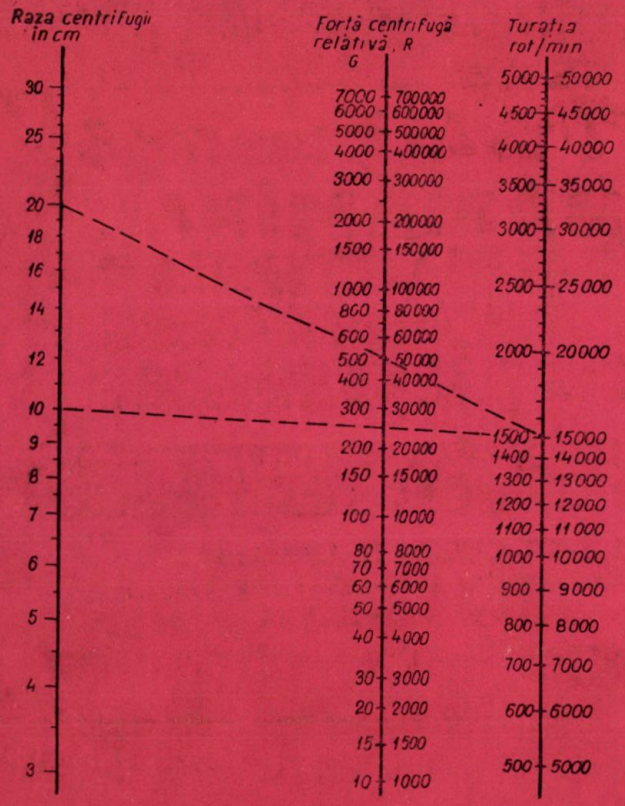
COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL: 26 LEI
Redacția și administrația: București, Calea Victoriei 118
Telefon 13.27.06 — 14.06.24

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof dr. ing. **E. Bratu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **L. Claudian**, conf. **I. Drimuș**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **V. Hossu**, ing. **R. Mihail**, Laureat al Premiului de Stat, acad. prof. dr. ing. **C. D. Nenițescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, membru corespondent al Academiei R.P.R. și Laureat al Premiului de Stat, ing. **Th. Sorin**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

„REVISTA DE CHIMIE" — organ al Ministerului Industriei Petrolului și Chimiei și al Asociației Științifice a Inginerilor și Tehnicienilor din R.P.R. — Redacția: București, str. Ion Ghica nr. 3, Raionul Tudor Vladimirescu, telefon 13.07.30. Administrația și casieria: Calea Victoriei nr. 118, Raionul I. V. Stalin. — Revista este editată de A.S.I.T. Abonamentele se primesc la sediile filialelor A. S. I. T din întreaga țară, precum și prin resposabilii cu presa din cercurile A. S. I. T. Instituțiile pot achita abonamentele pentru biblioteci și cabinete tehnice la contul nostru de virament: Publicațiile Tehnice A. S. I. T. 070124, B.R.P.R. Filiala 1. V. Stalin. Tarif pentru întreprinderi lei 100 anual. Tarif pentru muncitori, tehnicieni și ingineri, lei 30 anual. Prețul unui exemplar 5 lei.

Nomograma pentru transformarea valorilor turației unei centrifuge n în valori ale forței centrifuge relative R, după V. P. Dole și G. C. Cotzias



Pentru a putea reproduce condițiile unei operații de centrifugare oricînd și pentru oricare altă centrifugă cu dimensiuni și caracteristici diferite, indicarea uzuală a turației aplicate n în rot/min nu este satisfăcătoare, întrucît reprezintă o valoare justă pentru comparație numai în cazul particular cînd razele centrifugale sînt identice.

Pentru a putea totuși dispune de o astfel de caracteristică general comparabilă și reproductibilă s-a introdus de către V. P. Dole și G. C. Cotzias expresia de forță centrifugă relativă R, ca multiplu al forței gravitaționale G.

Forța care acționează pe o particulă centrifugată este rezultanta dintre componenta centrifugală și componența gravitațională; de obicei componenta gravitațională este neglijabilă față de componenta centrifugală.

Din relațiile $F = mr\,\omega^2$ [dyn]

și $$\omega = \frac{2\pi n}{60},\quad 1\ \text{dyn} = \frac{1\ \text{g}}{981}$$

urmează: $$F' = mr\left(\frac{2\pi}{60}\right)^2 n_2 \cdot \frac{1}{981}\ [\text{gf}] = 1{,}117.10^{-5}\,.\,mrn^2\ [\text{gf}]$$

Forța centrifugă relativă R se obține prin împărțirea ecuației pentru forța centrifugală cu greutatea particulei centrifugate m exprimată în grame-forță:

$$R = 1{,}117.10^{-5} r.n^2\ [\text{G}]$$

în care:

m este masa particulei în g;
r — distanța particulei de axa de rotație (raza de rotație în cm);
ω — viteza unghiulară de rotație în rad/s;
n — turația centrifugii în rot/min;
F — forța centrifugă;
R — forța centrifugă relativă;
G — greutatea particulei centrifugate ca unitate de forță;
gf — grame forță;

Exemplu: Se caută forțele centrifugale relative R_1 și R_2 pentru o eprubetă cu lichid cu distanța fundului eprubetei în timpul rotației de axa de rotație $r_1 = 20$ cm și cu distanța suprafeței libere a lichidului de axa de rotație $r_2 = 10$ cm și cu o turație $n = 1\,500$ rot/min; forțele relative centrifuge sînt:

$$R_1 = 1{,}117.10^{-5}.20.1\ 500^2 = 500{,}2\ [\text{G}]$$

$$R_2 = 1{,}117.10^{-5}.20.1\ 500^2 = 500{,}1\ [\text{G}]$$

În nomogramă se unește punctul 1 500 pe scara n cu punctele 20 și 10 pe scara r și se citesc rezultatele 500,2 și 250,1 pe scara R.

C. 1340. I. P. 3 - București

Lei 5